

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Bruno Židov

Zagreb, 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Dr. sc. Vesna Alar, izv. prof.

Student:

Bruno Židov

Zagreb, 2012.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Vesni Alar izv. prof. na pomoći savjetima, utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi.

Zahvaljujem se dr. sc. Ivanu Stojanoviću, te svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Naročito se zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i kolegama na strpljenju, povjerenju i iznimnoj podršci tijekom studiranja.

Bruno Židov



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodostrojarški i inženjersko modeliranje i računalne
simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

Mat. br.:

Naslov:

Opis zadatka:

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mladen Andrassy

Referada za diplomske i završne ispite

Obrazac DS - 3A/PDS - 3A

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	2
2.1. Feritni nehrđajući čelici	2
2.2. Superferitni nehrđajući čelici	4
2.3. Austenitni nehrđajući čelici.....	4
2.3.1. Austenitni čelici sniženog udjela ugljika	5
2.3.2. Austenitni čelici legirani s molibdenom (superaustenitni čelici)	5
2.3.3. Austenitni čelici legirani s dušikom.....	6
2.4. Austenitno – feritni (dupleks) nehrđajući čelici	6
2.5. Superdupleks nehrđajući čelici	7
2.6. Austenitni i austenitno-feritni nehrđajući čelici $\leq 10\%$ delta ferita.....	7
2.7. Martenzitni nehrđajući čelici.....	8
2.8. Schaefflerov dijagram	9
3. UTJECAJ LEGIRAJUĆIH ELEMENATA KOD ČELIKA	11
4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	14
4.1. Rupičasta korozija.....	15
4.2. Korozija u procjepu	16
4.3. Napetosna korozija	17
4.4. Interkristalna korozija	18
5. PRIMJENA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA U MORSKOM OKRUŽENJU.....	20
5.1. Brodski cjevovodi.....	20
5.2. Rashladni sustav termoelektrana	23
5.3. Konverzija termalne energije oceana.....	24
5.4. Elektrane na pogon valovima	25
5.5. Plimne elektrane	26
5.6. Vjetroelektrane lokalizirane na moru.....	26
5.7. Sustavi za desalinizaciju morske vode.....	27
6. TEMPERATURNI UTJECAJ NA RUPičASTU KOROZIJU	29

7. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	32
7.1. Pasivacija.....	33
7.1.1. Pasivacija dušičnom (nitratnom) kiselinom	33
7.1.2. Pasivacija limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom	35
7.2. Održavanje površine nehrđajućih čelika	36
8. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA	38
8.1. Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom (DC – tehnike)	38
8.1.1. Određivanje korozivnog potencijala	39
8.1.2. Tafelova ekstrapolacija	40
8.1.3. Ciklička polarizacija	42
8.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC – tehnike).....	44
9. ISPITIVANI MATERIJALI.....	48
10. EKSPERIMENTALNI DIO.....	50
10.1. Priprema uzoraka za elektrokemijska DC ispitivanja.....	50
10.2. Elektrokemijska DC ispitivanja.....	51
10.2.1. Elektrokemijska ispitivanja uzorka Cunifer	53
10.2.2. Elektrokemijska ispitivanja uzorka S32205	53
10.2.3. Elektrokemijska ispitivanja uzorka S31050	54
10.2.4. Elektrokemijska ispitivanja uzorka Monel.....	54
10.2.5. Elektrokemijska ispitivanja uzorka 2.4605	55
10.2.6. Elektrokemijska ispitivanja uzorka 316L.....	55
10.3. Analiza rezultata elektrokemijskih DC ispitivanja	56
10.4. Priprema uzoraka za ispitivanja postupkom uranjanja	68
10.5. Ispitivanja u 10% otopini FeCl ₃	68
10.6. Rasprava	79
11. ZAKLJUČAK.....	82
12. LITERATURA	83

POPIS SLIKA

Slika 1.	Karakteristična mikrostruktura feritnih čelika [6].....	3
Slika 2.	Karakteristična mikrostruktura austenitnih čelika [6]	5
Slika 3.	Karakteristična mikrostruktura dupleks čelika [6]	7
Slika 4.	Karakteristična mikrostruktura martenzitnih čelika [6]	9
Slika 5.	Schaefflerov dijagram [6]	10
Slika 6.	Korozijko oštećenje izazvano pittingom (lijevo) i SEM prikaz oštećenja na AISI 304L (desno) [14, 6].....	16
Slika 7.	Oštećenja izazvana korozijom u procjepu čelika AISI 304 [16]	17
Slika 8.	Oštećenja izazvana napetosnom korozijom dupleks čelika [17]	18
Slika 9.	Oštećenja izazvana interkristalnom korozijom austenitnog čelika AISI 304 [18].	19
Slika 10.	Shema rashladnog sustava termoelektrane Rijeka [10].....	23
Slika 11.	Princip djelovanja elektrane na pogon valovima [10].....	25
Slika 12.	Princip djelovanja plimne elektrane [10].....	26
Slika 13.	Vjetroelektrane smještene na moru [10].....	27
Slika 14.	Shema sustava za desalinizaciju morske vode [11]	28
Slika 15.	Desalinizacijsko postrojenje tvrtke KSB [19]	28
Slika 16.	Oštećenje izazvano rupičastom korozijom pri povišenim temperaturama (slučaj 1) [13]	30
Slika 17.	Oštećenje izazvano rupičastom korozijom pri povišenim temperaturama (slučaj 2) [13]	30
Slika 18.	Oštećenje izazvano rupičastom korozijom pri povišenim temperaturama (slučaj 3) [13]	31
Slika 19.	Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [23].....	39
Slika 20.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [23].....	40
Slika 21.	Prikaz Tafelove ekstrapolacije [23].....	42
Slika 22.	Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [23]	44
Slika 23.	Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I) [22]	45
Slika 24.	Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama [22]	46
Slika 25.	Oprema za DC ispitivanja.....	52
Slika 26.	Ispitna ćelija (lijevo), radna elektroda/ispitivani uzorak u nosaču (desno)	52

Slika 27.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 1	57
Slika 28.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 1	57
Slika 29.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 1	57
Slika 30.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 1	58
Slika 31.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 2	58
Slika 32.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 2	59
Slika 33.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 2	59
Slika 34.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 2	59
Slika 35.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 3	60
Slika 36.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 3	60
Slika 37.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 3	61
Slika 38.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 3	61
Slika 39.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 4	62
Slika 40.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 4	62
Slika 41.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 4	62
Slika 42.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 4	63

Slika 43.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 5	63
Slika 44.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 5	64
Slika 45.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 5	64
Slika 46.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 5	64
Slika 47.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 6	65
Slika 48.	Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 6	65
Slika 49.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=22±2 °C uzorka 6	66
Slika 50.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri T=50±2 °C uzorka 6	66
Slika 51.	Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri sobnoj temperaturi	67
Slika 52.	Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi od 50 ±2 °C	67
Slika 53.	Postupak brušenja uzoraka	68
Slika 54.	Vaganje uzoraka	68
Slika 55.	Uranjanje uzoraka u otopinu FeCl ₃	69
Slika 56.	Uzorci u toplinskoj komori spremni za ispitivanje	69
Slika 57.	Uzorci nakon 24 sata u otopini FeCl ₃ pri sobnoj temperaturi	70
Slika 58.	Uzorci nakon 24 sata u otopini FeCl ₃ pri temperaturi 50 °C	70
Slika 59.	Čišćenje i četkanje uzoraka	70
Slika 60.	Uzorci nakon 72 sata u otopini FeCl ₃ pri sobnoj temperaturi	71
Slika 61.	Uzorci nakon 24 sata u otopini FeCl ₃ pri temperaturi 50 °C	71
Slika 62.	Korozijski produkti na površini uzorka 4 nakon 72 sata u otopini FeCl ₃ pri temperaturi 50 °C	72
Slika 63.	Postupak mjerenja dubina rupica na uzorcima koji su oštećeni rupičastom korozijom	72

POPIS TABLICA

Tablica 1. Parametri pasivacije za različite grupe nehrđajućih čelika [4]	35
Tablica 2. Fizikalna i kemijska svojstva materijala.....	50
Tablica 3. Rezultati DC ispitivanja za uzorak Cunifer	53
Tablica 4. Rezultati DC ispitivanja za uzorak S32205	54
Tablica 5. Rezultati DC ispitivanja za uzorak S31050	54
Tablica 6. Rezultati DC ispitivanja za uzorak Monel.....	55
Tablica 7. Rezultati DC ispitivanja za uzorak 2.4605	55
Tablica 8. Rezultati DC ispitivanja za uzorak 316L.....	56
Tablica 9. Vrijednosti masa uzoraka, prije i nakon ispitivanja	73
Tablica 10. Uzorci prije i nakon ispitivanja u otopini FeCl_3 pri sobnoj temperaturi	74
Tablica 11. Uzorci prije i nakon ispitivanja u otopini FeCl_3 pri temperaturi 50 °C.....	76

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$R_{p0.2}$	N/mm ²	Konvencionalna granica razvlačenja
R_m	μm	Maksimalno odstupanje od profila
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
j_{kor}	A/m ²	Gustoća korozijske struje
I_{kor}	A	Jakost korozijske struje
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog kruga
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
j	A/m ²	Gustoća struje
j_o	A/m ²	Gustoća struje izmjene
ω	rad/s	Frekvencija
f	Hz	Frekvencija
φ	°	Fazni kut
I'	A	Realna komponenta strujnog vala
I''	A	Imaginarna komponenta strujnog vala
I_{uk}	A	Ukupna struja
Z'	Ωm ²	Realna komponenta impedancije
Z''	Ωm ²	Imaginarna komponenta impedancije
Z_{uk}	Ωm ²	Ukupna impedancija
b_a	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
b_c	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
EIS	-	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
DC	-	Direct current (istosmjerna struja)
AC	-	Alternating current (izmjenična struja)
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
ZUT	-	Zona utjecaja topline
BCC	-	Prostorno centrirana kubična rešetka
FCC	-	Plošno centrirana kubična rešetka

SAŽETAK

Visokolegirani korozijski postojani čelici imaju sve veću primjenu u raznim područjima, tako je npr. sve češća njihova primjena za izradu različitih konstrukcija u graditeljstvu i uređenju urbanog okoliša, a sve se više koriste i u brodogradnji, proizvodnji nafte i plina, te mnogim drugim industrijskim djelatnostima. Nerijetko pak, uslijed uzajamnog djelovanja mnogih čimbenika, pogotovo izraženih u morskoj atmosferi, na konstrukcijama od krom – nikal čelika nastupe u vrlo kratkom vremenu značajna oštećenja koja u velikoj mjeri narušavaju estetski izgled, a ponekad i samu mogućnost upotrebe konstrukcije.

Diplomski rad sastoji se od dvije cjeline; teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu prikazana je podjela nehrđajućih čelika, njihova kemijska i mehanička svojstva, zavarljivost, područje upotrebe i korozijska postojanost. Najvažniji zahtjevi koji se postavljaju na krom - nikal čelike su: ostvarivanje funkcionalnosti, korozijska postojanost, naročito pri povišenim temperaturama, te jednostavno održavanje. Posebno je obrađena problematika nastanka rupičaste korozije pri povišenim temperaturama, u morskoj sredini.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika i nekih legura u umjetnoj morskoj vodi, pri sobnim temperaturama i pri povišenim temperaturama. Snimljene su potencijostatske krivulje i određena je brzina korozije, korozijski potencijal i otpornost materijala. Navedeni materijali uspoređeni su međusobno vizualno prije i nakon što su bili izloženi deset postotnoj otopini željenog klorida u trajanju od 72 sata. Degradacija materijala uzrokovana takvom agresivnom sredinom očitava se gubitkom mase, što je potvrđeno vaganjem. Izneseni su rezultati eksperimenta koji su analizirani, te je definirana konkluzija.

1. UVOD

Napredak civilizacije od samih njezinih početaka usko je povezan s otkrivanjem, dobivanjem, preradom i oblikovanjem materijala u uporabive tvorevine. Želja za kvalitetnijim i lakšim životom poticala je i potiče ljude na izradu sve složenijih tvorevina, čije se nove funkcije i svojstva ne mogu ostvariti s klasičnim materijalima. S druge strane, otkrivanje i stvaranje novih vrsta materijala omogućili su i potakli izradu raznovrsnih pomagala, uređaja i strojeva te razvoj novih proizvodnih postupaka. Odabirom materijala bitno utječemo na tehničke karakteristike konstrukcije, kao i na njezine troškove izrade i održavanja, odnosno na ukupnu konkurentnost proizvoda.

Najzastupljeniji metalni konstrukcijski materijal je čelik. Čelične su konstrukcije izložene tijekom eksploatacije različitim korozijskim sredinama kao: atmosferi, morskoj i slatkoj vodi, industrijskim vodama, raznim kemikalijama, plinovima i dr., a pošto se u današnje vrijeme teži upotrebljavanju metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog intenziteta kao teške, nekad upotrebljavane konstrukcije, te je povećana upotreba metala u svim područjima tehnologije, velika se važnost i pažnja pridaje koroziji metala.

Korozija predstavlja razaranje metala ili legura zbog njihovog djelovanja s vanjskim medijem. Uvjeti međudjelovanja i svojstva medija određuju vrstu korozije, pa tako postoji plinska, atmosferska, podvodna, biološka korozija itd. Prema načinu razaranja metala postoje slijedeći oblici korozije: opća (jednolično odnošenje površine), jamičasta (točkasta, rupičasta, "pitting"), interkristalna, napetosna itd. Korozijska postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi negativnom djelovanju korozijskog medija pomoću usporavanja njegovog djelovanja.

Razvitak i proizvodnja korozijski postojanih Cr-Ni čelika tijekom 20. stoljeća omogućili su mnogim kompleksnim granama industrije daljnji razvitak i usavršavanje postojećih postupaka proizvodnje kao i razvijanje novih postupaka i tehnologija koji su bili ograničeni upravo nepostojanjem odgovarajućih materijala koji bi posjedovali povišena svojstva korozijske otpornosti uz istovremeno dobra mehanička svojstva i svojstva zavarljivosti.

2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajući čelik ili korozijski postojani čelik je slitina željeza i najmanje 10,5 % kroma (moderni nehrđajući čelici sadrže i do 30% kroma), za razliku od običnog čelika koji brzo oksidira na zraku (oksid je crvene boje) ako nije na neki zaštićen od korozije [1]. Osim legiranja s najmanje 10,5% kroma, da bi čelik bio korozijski postojan (pasivan), mora biti ispunjen još jedan uvjet, a to je postojanje homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture, radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektropotencijalom od potencijala osnovne mase.

Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Kombinacijom legiranja kromom i niklom razvijeni su čelici tipa 18/8 (18% Cr i 8% Ni), s austenitnom mikrostrukturom koji su otporni na djelovanje kiselina. Legiranje molibdenom omogućava lakše pasiviziranje, te poboljšava korozijsku postojanost i otpornost na jamičastu koroziju Cr-Ni čelika. Legiranjem jakim karbidotvorcima (npr. titanij, niobij) omogućava se izbjegavanje pojave interkristalne korozije. Općenito vrijedi da skupina korozijski postojanih čelika mora sadržavati;

- feritotvorci: krom, silicij, aluminij, molibden, niobij, titanij, vanadij;
- austenitotvorci: nikal, mangan, bakar, (kobalt), dušik [1].

2.1. Feritni nehrđajući čelici

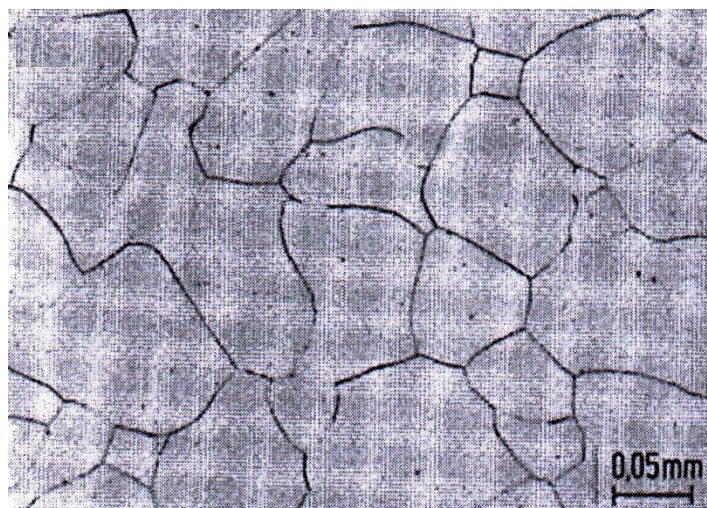
Feritni nehrđajući čelici sadrže 13 - 17% kroma i manje od 0,1% ugljika, te imaju feritnu mikrostrukturu bez sposobnosti fazne transformacije i usitnjenja kristalnog zrna. Usitnjenje zrna moglo bi se postići u nekim slučajevima pomoću hladne deformacije (stupanj deformacije 30 - 50%), te rekristalizacijskim žarenjem (npr. 615 °C/15 minuta; hlađenje na zraku ili vodi) [3].

Feritni nehrđajući čelici su visoko korozijski otporni na djelovanje dušične kiseline i njenih vodenih otopina, amonijevoj salitri, te smjesi dušične, fosforne i solne kiseline. Nasuprot tome, nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala (aluminij, antimon, olovo), amonijevog bifluorida, barijevog klorida, broma, octene kiseline itd.

Ostala svojstva feritnih nehrđajućih čelika su: relativno su mekani, magnetični, slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju kristalnog zrna ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), skloni pojavi “krhkosti 475” pri izloženosti temperaturi $350 - 520\text{ }^{\circ}\text{C}$, skloni stvaranju krhke sigma faze ($520 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$), slaba deformabilnost, dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih), loša postojanost u kloridnim otopinama (npr. morska voda), nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije, dodatkom molibdena povećava im se otpornost na jamičastu koroziju, ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika, skloni lomu pri niskim temperaturama.

Uklanjanje ili smanjenje navedenih nedostataka može se postići povišenjem udjela kroma, sniženjem udjela ugljika, te legiranjem s molibdenom i niklom (eventualno titanom i niobijem). Znatna poboljšanja svojstava postižu se porastom čistoće feritnih čelika, tj. dobivanjem vrlo niskih udjela nečistoća i primjesa pomoću suvremenih metoda rafinacije (npr. indukcijska vakuumaska peć, elektronski mlaz i sl.). Zbog niskih udjela “dodataka” takvi čelici se nazivaju ELA čelici (eng. *Extra Low Additions*) [3].

Ferit je kristal mješanac željeza i ugljika. Kristalizira u BCC rešetki. BCC je oznaka za prostornu centriranu kubičnu rešetku. Na svakom od vrhova kubične rešetke nalazi se po jedan atom željeza, te i u sjecištu prostornih dijagonala još jedan. Ugljik ulazi u praznine BCC rešetke izazivajući deformaciju kristala [4]. Slika 1 prikazuje mikrostrukturu feritnih nehrđajućih čelika.



Slika 1. Karakteristična mikrostruktura feritnih čelika [6]

2.2. Superferitni nehrđajući čelici

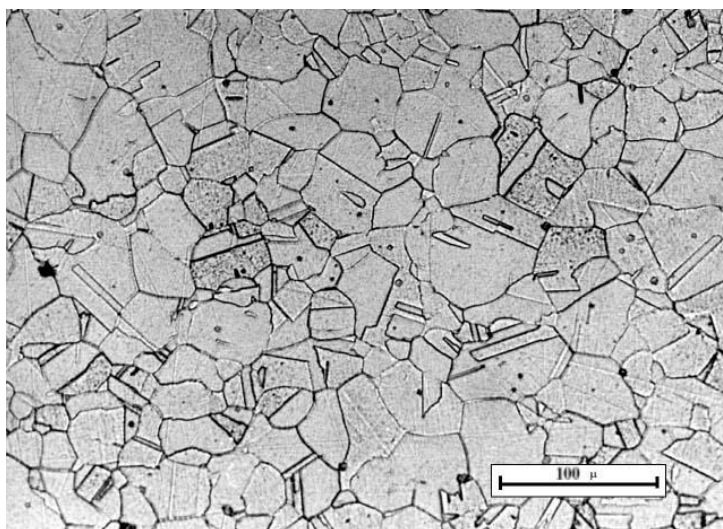
Superferitni čelici nešto su bolje zavarljivi, a poboljšana im je korozijska postojanost. Osim povećanog masenog udjela kroma i dodatnog udjela molibdena (Mo) imaju nizak postotak ugljika i dušika ($C + N < 0,01 - 0,02 \%$). Nešto su im poboljšana mehanička svojstva u odnosu na feritne čelike. Povećana im je granica razvlačenja ($R_{p0,2}$), a imaju znatno veću otpornost na puzanje nego obični feritni i austenitni čelici. Tijekom razvoja te grupe čelika više se očekivalo, a dobiveni rezultati pokazuju da su im ograničena svojstva i primjena [4].

2.3. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici uglavnom sadrže 0,02 - 0,15% ugljika, 15 - 20% kroma, 7 - 20% nikla, uz moguće dodavanje određene količine molibdena, titanija, niobija, tantala, dušika. Svi dodaci, osim dušika, dovode do pojave ferita u mikrostrukтури. Glavna prednost ove skupine čelika je otpornost na interkristalnu koroziju, a glavni nedostatak austenitnih čelika predstavlja sniženje granice razvlačenja zbog manjeg udjela ugljika [2].

Glavna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika su: nema mogućnosti usitnjavanja zrna, nemagnetični su, veće su napetosti i deformacije tijekom zavarivanja nego kod feritnih čelika, odlična plastičnost, legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad 600 °C, visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost, visok odnos čvrstoća/masa, dobra svojstva pri niskim temperaturama, postojana austenitna struktura od "solidus" temperature do ispod sobne temperature, kubično plošno centrirana kristalna rešetka koja osigurava visoku deformabilnost, nisu skloni povećanju kristalnog zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja [1].

Austenit je kristal mješanac željeza i ugljika. Kristalizira u FCC rešetki. Na svakom vrhu kubične rešetke nalazi se po jedan atom. Takav raspored atoma daje kristalnoj rešetki veći broj kliznih ravnina od BCC rešetke. Zbog toga su austenitni čelici dobro plastično obradivi. Austenitni čelici ostaju uvijek u FCC rešetki (nemaju alotropsku modifikaciju) i zato se ne mogu očvrsnuti toplinskom obradom. Očvršćivanje je moguće postići hladnom deformacijom (izvlačenjem, savijanjem, valjanjem, itd.). Ukratko austenit je kruta otopina ugljika i legirajućih elemenata u (γ) željezu [4]. Slika 2 prikazuje karakterističnu mikrostrukturu austenitnih čelika.



Slika 2. Karakteristična mikrostruktura austenitnih čelika [6]

2.3.1. Austenitni čelici sniženog udjela ugljika

Austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika (ELC – Extra Low Carbon) najotporniji su na koroziju. Čvrstoća i tvrdoća im je niska, a može se povećati samo hladnim deformiranjem. Eventualna toplinska obrada, ne pokazuje mogućnost otvrdnjavanja, široko im je područje uporabe, a najveća primjena u farmaceutskoj industriji (uređaji, posude, postrojenja, spremnici, reaktori, cjevovodi, crpke, armature, instrumenti, itd.). Neki od predstavnika te grupe čelika imaju odobrenje i preporučuju se za korištenje u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji (API). Ta grupa čelika koristi se za izradu uređaja izloženih organskim kiselinama, ulja, piva, mlijeka, umjetnih vlakana, sapuna, a posebno su izloženi vijci i matice te ljekarničke posude, itd. [4].

2.3.2. Austenitni čelici legirani s molibdenom (superaustenitni čelici)

Austenitni čelici legirani s molibdenom nazivaju se još i superaustenitnim čelicima. Legirani su s visokim udjelima kroma (Cr), nikla (Ni) i molibdena (Mo) - do 6%. Dodaje im se dušik (N), bakar (Cu) i volfram (W). Ti čelici imaju dobru strukturnu stabilnost i korozijsku postojanost. Znatno im je poboljšana čvrstoća. Najčešće se koriste u slanoj atmosferi u kemijskim i petrokemijskim postrojenjima, za uređaje u mljekarama, pivovarama, uređajima u industriji celuloze, boja, za tlačne posude i tamo gdje je povišena temperatura do 400 °C, uz prisutnost klora. Cijena im je znatno veća od klasičnih austenitnih čelika [3].

2.3.3. *Austenitni čelici legirani s dušikom*

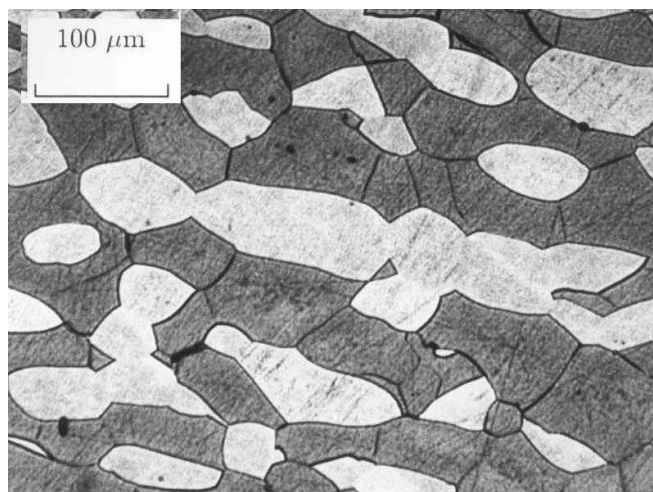
Austenitni čelici legirani s dušikom sve se više koriste. Dušik može zamijeniti skuplji nikal, a stvara intersticijske (uključinske) mješance sa željezom i nitrde. Tako povišuje granicu razvlačenja i čvrstoću koje su relativno male kod običnih austenitnih čelika. Povišenjem ovih mehaničkih svojstava ujedno se poboljšava i otpornost na napetosnu koroziju. Dušik djeluje povoljno na povećanje postojanosti na jamičastu koroziju. Zavarljivost ove grupe čelika je dobra radi malog masenog udjela ugljika i produljenog vremena inkubacije stvaranja karbida i krhkih faza [3].

2.4. **Austenitno – feritni (dupleks) nehrđajući čelici**

Dupleks čelici posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 - 60% ferita. Čelik s 22 - 24% kroma i 6 - 8% nikla pri temperaturi 20 °C, tj. zagrijan do ≈ 1000 °C sastojati će se od ferita i austenita. Ukoliko su prisutni ostali legirajući elementi tada vrijedi da dodatak molibdena, silicija, titanija i niobija djeluje slično kao porast sadržaja kroma, a mangana, bakra, dušika i ugljika kao povišenje sadržaja nikla. Povišenjem temperature iznad 1000° C poraste udio ferita, a smanjuje se udio austenita tako da čelik s 22% kroma i 8% nikla pri 1350°C posjeduje jednofaznu feritnu mikrostrukturu.

Jedan od glavnih ciljeva legiranja dupleks čelika je održavanje dovoljno visokog udjela austenita, što je posebice važno tijekom zavarivanja (u zoni taljenja zavarenog spoja). Previsoki udio ferita može uzrokovati sniženje korozijske postojanosti, te pojavu krhkosti. Primjena dupleks čelika pri povišenim temperaturama je moguća, ali zbog ograničenja primjene na maksimalno 250 - 350 °C primjena je znatno sužena.

Dupleks čelici se najčešće primjenjuju u industriji nafte i plina (crpke, desulfurizatori, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline), kemijsko-procesnoj industriji (u proizvodnji kiselina, rad s otopinama HF u HNO₃, uređaji za H₂SO₄, sapnice), brodogradnji (osovine brodskog vijka, kormila, crpke, grijači, ležajevi), industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine mješača, pročišćavanje vode), prijevozu (cisterne) [3]. Slika 3 prikazuje karakterističnu mikrostrukturu dupleks čelika.



Slika 3. Karakteristična mikrostruktura dupleks čelika [6]

2.5. Superdupleks nehrđajući čelici

Superdupleks čelici razvijeni su kako bi popravili nedostatke dupleks čelika. Povećanjem postotka kroma te legiranjem s molibdenom i dušikom dobiva se nehrđajući čelik dobrih mehaničkih svojstva. Granica razvlačenja je od 550 N/mm^2 . Posjeduju bolju strukturnu stabilnost koja se posebice odnosi na zonu utjecaja topline (ZUT). Što se tiče korozijske postojanosti, usporedivi su sa superaustenitnim čelicima s povećanim postotkom molibdena (oko 6%). Iz opisanog je vidljivo da ta grupa nehrđajućih čelika ima veliku primjenu kao konstrukcijski materijal [4].

2.6. Austenitni i austenitno-feritni nehrđajući čelici $\leq 10\%$ delta ferita

Austenitni i austenitno-feritni čelici s $\leq 10\%$ delta ferita su visokolegirani čelici s Cr i Ni (Mn) koji proširuju austenitno područje sve do normalnih temperatura. Maseni udio ugljika treba biti niži od 0,15%, jer se tako smanjuje opasnost od stvaranja karbida tipa Cr_{23}C_6 . Maseni udio kroma treba biti što viši (više od 18%) radi uvjeta antikorozivnosti kao i maseni udio Ni (više od 8%). Moguće je dodatno legiranje s Mo, Ti, Nb, Ta, koji djeluju stabilizirajuće i sprečavaju pojavu interkristalne korozije. Austenitni čelici su vrlo oblikovljivi u hladnom stanju, a hladnom deformacijom mogu očvrnuti (hladno valjanje trake ili vučena žica). Uz dodatno legiranje s Mo, W i V pokazuje dobru otpornost na puzanje pri temperaturama višim od 600°C . Pojedini predstavnici ove grupe čelika otporni su na organske i anorganske kiseline, soli i lužine. Koriste se pri sniženim temperaturama do 200°C [4].

2.7. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici imaju povišeni udio ugljika (0,2 - 1,0%), iznad 11,5% kroma (do 13,5%), te mogu sadržavati i do 1,3% molibdena i 2,5% nikla. Optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost ove skupine čelika postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Martenzitni nehrđajući čelici mogu se podijeliti u dvije podskupine: konstrukcijski (sadrže do $\approx 0,25\%$ C, poboljšavaju se) i alatni čelici ($> 0,3\%$ C, nakon kaljenja se nisko popuštaju). Kod konstrukcijskih čelika posebna pažnja se usmjerava prema korozijskoj postojanosti, a kod alatnih postoji dodatni zahtjev prema otpornosti na abrazijsko trošenje. Radi toga alatni čelici imaju dvofaznu mikrostrukturu (martenzit + karbidi) čija je korozijska postojanost niža od jednofazne martenzitne mikrostrukture [1].

U izradi zavarene konstrukcije od martenzitnih čelika potrebno je osigurati toplinsku obradu prije zavarivanja. Martenzitni čelici su samozakaljivi. Pri zavarivanju i naknadnom hlađenju na zraku prelaze iz austenitne u potpuno martenzitnu strukturu. Tu je strukturu potrebno popustiti žarenjem. Žare se na temperaturi između 700 i 750 °C. Skloni su hladnim pukotinama, a slabo su istežljivi i nedovoljno korozijski postojani. Ti čelici koriste se za izradu turbinskih lopatica, crpki, ventila itd.

Martenzitni čelici su magnetični. Tijekom zavarivanja koristi se dodatni materijal isti ili slični osnovnom materijalu. Mogu se koristiti i austenitni dodatni materijali koji će smanjiti napetosti i opasnost od pukotina u zavarenom spoju. Pojedini predstavnici te grupe čelika koriste se za različite namjene kao za: izradu kiruških instrumenata (klijesta i pinceta), pribora za jelo, turbinskih lopatica, dijelova crpki, opruga, škara, mjernih alata, kiruških reznih alata (skalpel), zubarskih alata, korozijskih postojanih kotrljajućih ležaja, itd. Daljnji razvoj tih čelika rezultirao je novom skupinom zvanom mekomartenzitni čelici kod kojih su uklonjeni navedeni nedostaci.

Mekomartenzitni čelici mogu se svrstati u kategoriju visokočvrstih čelika. Postojanost tih čelika na opću koroziju vrlo je dobra, dok se ta postojanost za posebne oblike korozije mora ocijeniti prosječnom ocjenom. Otpornost tih čelika na jamičastu koroziju je slaba. Mekomartenzitni čelici koriste se za izradu opterećenih dijelova zrakoplova, lopatica Peltonovih i Kaplanovih turbina, za valjke u proizvodnji papira, za dijelove crpki (rotori, lopatice, klizne plohe) i slično. Razvoj mekomartenzitnih čelika ($\leq 0,05\%$ C, 13 % Cr, 4 % Ni, 0,4 % Mo) potpuno je uspio te se u budućnosti očekuje njihova veća zastupljenost u primjeni. Martenzit je prezasićeni kristal mješanac željeza i ugljika koji je nastao iz austenita.

Kristalizira u tetragonskoj rešetki, feromagnetičan je i vrlo tvrd [4]. Mikrostruktura martenzitnih čelika prikazana je na slici 4.



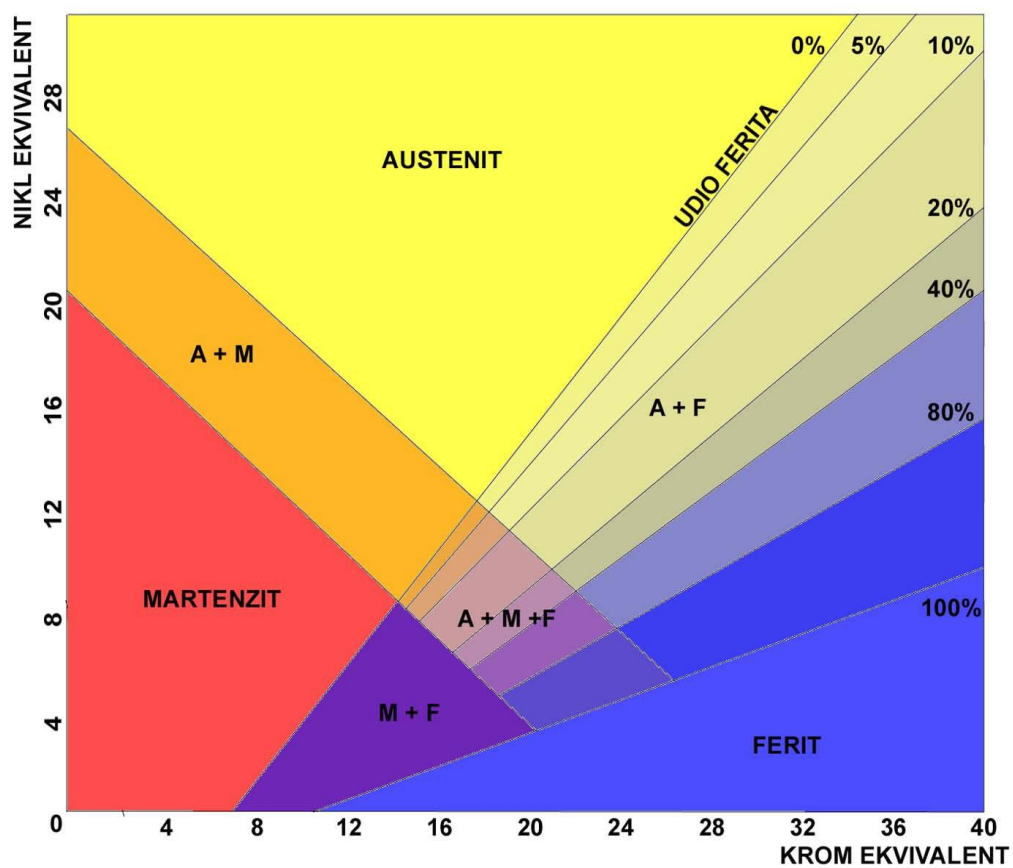
Slika 4. Karakteristična mikrostruktura martenzitnih čelika [6]

2.8. Schaefflerov dijagram

Schaefflerov dijagram je do danas najviše korišten strukturni dijagram i u zavarivačkoj inženjerskoj praksi najpoznatiji dijagram, slika 5. Taj se dijagram prvenstveno koristi za procjenjivanje strukture metala zavora, ali može poslužiti i u analizama o tome kako pojedini legirni elementi djeluju u smislu podržavanja pojedine strukturne skupine visokolegiranih nehrđajućih čelika.

Anton Schaeffler je 1949. godine objavio istraživanje nakon dugotrajnih ispitivanja mikrostrukture gdje je pratio udjel feritne faze u metalu zavora, te je povezivao udjele feritne odnosno austenitne strukturne faze s kemijskim sadržajem. Uveo je pojam krom i nikal ekvivalenta putem kojih prikazuje djelovanje feritotvornih odnosno austenitotvornih elemenata. Rezultate istraživanja prikazao je dijagramom koji i danas Amerikanci nerijetko popularno nazivaju „roadmap“ za nehrđajuće čelike. Osnovna podjela područja Schaefflerovog dijagrama je napravljena ovisno o karakterističnim strukturama pojedinih skupina visokolegiranih nehrđajućih čelika, odnosno austenitnu, feritnu i martenzitnu strukturu i njihove međusobne kombinacije. Ucertane su još i linije koje označavaju postotak sadržaja ferita u čeliku, odnosno u metalu zavora.

Schaefflerov dijagram, koji je nastao eksperimentiranjem s REL postupkom zavarivanja, pokazao se vrlo pouzdanim za konvencionalne postupke zavarivanja za čelike koji su se pretežito rabili u to vrijeme [14].



Slika 5. Schaefflerov dijagram [6]

3. UTJECAJ LEGIRAJUĆIH ELEMENATA KOD ČELIKA

Poznato je da niti jedna skupina materijala ne može legiranjem toliko mijenjati svojstva kao čelik. Čeliku se dodaju određeni elementi kako bi se postiglo željeno svojstvo ili kombinacija svojstava gotovog proizvoda. Najčešći legirajući elementi prisutni u čelicima su krom, nikal, mangan, silicij, volfram, vanadij i molibden. U posebnim slučajevima čelik se može legirati kobaltom, titanom, aluminijem, niobijem i dr.

Aluminij (Al) se najčešće koristi kao sredstvo za deoksidaciju. Dodatkom aluminija čelik postaje manje osjetljiv prema starenju, te se potpomaže stvaranje sitnijeg zrna. Sposobnošću stvaranja nitrida aluminij predstavlja veoma važan legirajući element za nitriranje (stvara spoj AlN). Također reakcijom aluminija s niklom ili titanom mogu nastati intermetalni spojevi Ni_3Al i Ni_3Ti .

Bakar (Cu) se rjeđe koristi kao legirajući element jer se pri visokim temperaturama nakuplja ispod površinskog sloja ogorine te uzrokuje površinsku osjetljivost tijekom kovanja ili valjanja (tzv. crveni lom). Dodatkom bakra može se povisiti omjer granica razvlačenja/vlačna čvrstoća, a ukoliko ga ima iznad 0,4% tada omogućava percipitacijsko očvršćivanje. U koltlovskim limovima iz nelegiranog čelika bakar u sadržaju do 0,35% povisuje postojanost prema atmosferskoj koroziji.

Bor (B) u nehrđajućim austenitnim čelicima omogućava percipitacijsko očvršćivanje (povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće), ali snižava otpornost prema općoj koroziji. Dodatkom bora se s jedne strane poboljšava nisko i srednje ugljičnih čelika, ali s druge strane pogoršava se njihova zavarljivost.

Kobalt (Co) ne stvara karbide, ali utječe na sprječavanje rasta zrna pri visokim temperaturama. Zbog poboljšavanja vlačne čvrstoće i postojanosti na popuštanje pri povišenim temperaturama kobalt se dodaje brzoreznim, alatnim i konstrukcijskim čelicima koji su namijenjeni za rad pri povišenim temperaturama. Nepoželjan je u čelicima za dijelove nuklearnih energetske postrojenja jer stvara radioaktivan izotop ^{60}Co .

Krom (Cr) omogućava kaljenje čelika u ulju (čak i na zraku) budući da povisuje prokaljivost čelika i snižava temperaturu početka stvaranja martenzita (M_s). Zbog afiniteta prema ugljiku krom lako stvara karbide pa se često dodaje čelicima za izradu reznih alata. Karbidi kroma povećavaju otpornost na trošenje čime se povećava izdržljivost i trajnost oštice proizvedenog alata.

Dodatkom kroma kao legirajućeg elementa povisuje se toplinska čvrstoća, vatrootpornost i otpornost na djelovanje komprimiranog vodika. Nužni uvjet za korozijsku postojanost čelika pri sobnoj temperaturi je legiranje s minimalno 12% kroma. Ukoliko se uz krom (feritotvorac) ne dodaju elementi koji proširuju područje austenita (npr. Ni, Mn), niskougljični čelik s $<0,1\% \text{ C}$ i $>15\% \text{ Cr}$ posjedovati će postojanu feritnu mikrostrukturu od sobne temperature pa do temperature solidusa. Legiranje kromom utječe na sklonost pojavi krhkosti nakon popuštanja, ali se to može izbjeći dodatnim legiranjem s molibdenom.

Mangan (Mn) se najčešće koristi kao dezoksidator i desulfurizator tijekom proizvodnje čelika. Zbog velikog afiniteta prema sumporu mangan stvara sulfid MnS čime se sprječava negativno djelovanje sulfida FeS . Sprječavanje nastanka sulfida FeS je naročito važno kod čelika za automate (obrada odvajanjem čestica na automatima) koji zbog lakše obradljivosti moraju sadržavati čak do 0,4% sumpora. Mangan proširuje područje austenita, tj. snižava temperaturu Ac_3 i Ac_1 u odnosu na ugljične čelike. Legiranjem s manganom povećava se prokaljivost čelika, a u nezakaljenim čelicima poboljšava se čvrstoća i žilavost. Dodatak svakih 1% mangana može dovesti do povišenja granice razvlačenja konstrukcijskih čelika za oko 100 N/mm^2 . Čelici poprimaju austenitnu mikrostrukturu, neovisno o sadržaju ugljika, ukoliko je sadržaj mangana veći od 12%.

Molibden (Mo) povećava prokaljivost i čvrstoću čelika, a sprječava pojavu visokotemperaturne krhkosti popuštanja. Iz tog razloga, konstrukcijski čelici sadrže od 0,2 do 5% molibdena. Molibden je karbidotvorac pa utječe na sitnozrnatost čelika i na otpornost na trošenje (npr. brzorezni čelici). U kombinaciji s kromom, molibden povećava otpornost čelika prema općoj i jamičastoj koroziji.

Nikal (Ni) kao legirajući element proširuje područje austenita, te zbog vrlo slabog afiniteta prema ugljiku ne stvara karbide. Legiranjem s niklom može se povisiti žilavost konstrukcijskih čelika kao i korozijska postojanost (uz minimalni dodatak 12% kroma). U precipitacijski očvrnutim (PH) čelicima nikal stvara intermetalne spojeve Ni_3Ti i/ili Ni_3Al . Zbog ekonomskih razloga (visoka cijena) nikal se gotovo uvijek legira u kombinaciji s drugim legirajućim elementima.

Silicij (Si) se često koristi kao sredstvo za dezoksidaciju, te kao legirajući element koji povisuje čvrstoću, otpornost prema trošenju i granicu razvlačenja (npr. čelici za izradu opruga). Budući da silicij izrazito povisuje otpornost prema djelovanju topline neizbježan je legirajući element koji se dodaje vatrootpornim čelicima (do 2,5%).

Titan (Ti) zbog svog izraženog afiniteta prema kisiku, dušiku, sumporu i ugljiku djeluje izrazito dezoksidirajuće, denitrirajuće i desulfurirajuće. Vezanjem s ugljikom titan stvara vrlo stabilan karbid TiC pa se zajedno s niobijem i tantalom primjenjuje za stabilizaciju nehrđajućih čelika. Ukoliko se nalazi u većim udjelima može djelovati na precipitacijsko očvršćivanje stvaranjem intermetalnih spojeva Ni_3Ti ili $Ni_3(Ti, Al)$.

Vanadij (V) kao legirni element postiže usitnjavanje primarnog austenitnog zrna. Budući je vanadij jaki karbidotvorac i nitridotvorac u udjelima iznad 0,4% povišuje otpornost na trošenje stvaranjem stabilnog karbida VC ili V_4C_3 . Sposobnost stvaranja karbida VC ili V_4C_3 iskorištena je pri proizvodnji brzoreznih čelika, te alatnih i konstrukcijskih čelika namijenjenih za rad pri povišenim temperaturama.

Volfram (W) kao legirajući element pripada skupini karbidotvoraca. Legiranjem čelika volframom sprječava se rast zrna, a time se posredno utječe i na povišenje žilavosti čelika. Budući da stvara karbide izrazito otporne na trošenje volfram predstavlja nužni legirajući element za brzorezne čelike.

Niobij (Nb) i Tantal (Ta) zbog identičnog djelovanja na svojstva dolaze skoro uvijek zajedno kao legirajući elementi u čeliku. Budući da su izrazito jaki karbidotvorci uglavnom se primjenjuju za stabilizaciju čelika postojanih na djelovanje kiselina. Niobij pored karbida može stvarati nitride i karbonitride, potpomagati nastanak sitnijeg zrna u čeliku i olakšavati precipitacijsko očvršćavanje. Kao legirajući element niobij se dodaje sa ili bez dodatka vanadija u zavarljive sitnozrnate čelike povišene granice razvlačenja i čvrstoće (HSLA čelici) te u neke ultra čvrste PH-čelike [5].

4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Korozija je spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija – plina, kapljevine ili krutih agresivnih čestica, a zbog kemijskih ili elektrokemijskih procesa.

Kemijska korozija nastaje djelovanjem vrućeg i suhog zraka i plinova ili neelektrolita kao npr. benzin ili aceton na površinu čelika, čime dolazi do kemijskih reakcija, pretežno oksidacije. Tipičan primjer za ovu vrstu korozije je stvaranje željeznih poroznih oksida (FeO , Fe_2O_3 i Fe_3O_4) pri povišenim temperaturama ($>500\text{ }^\circ\text{C}$) kod nelegiranih čelika.

Elektrokemijska korozija razvija se uz postojanje elektrolita (vodljive kapljevine ili vlažni plinovi) pri čemu se korodirani metal ponaša kao anoda i u obliku iona ulazi u otopinu. Elektrokemijski proces nastupa kada postoji razlika elektropotencijala dvaju kratkospojenih galvanskih elemenata, npr. dva različita metala u elektrolitu, različiti mikrostrukturni konstituenti ili nehomogenost u strukturi metala.

Na brzinu i vrstu mehanizma korozijskih procesa utječu [4]:

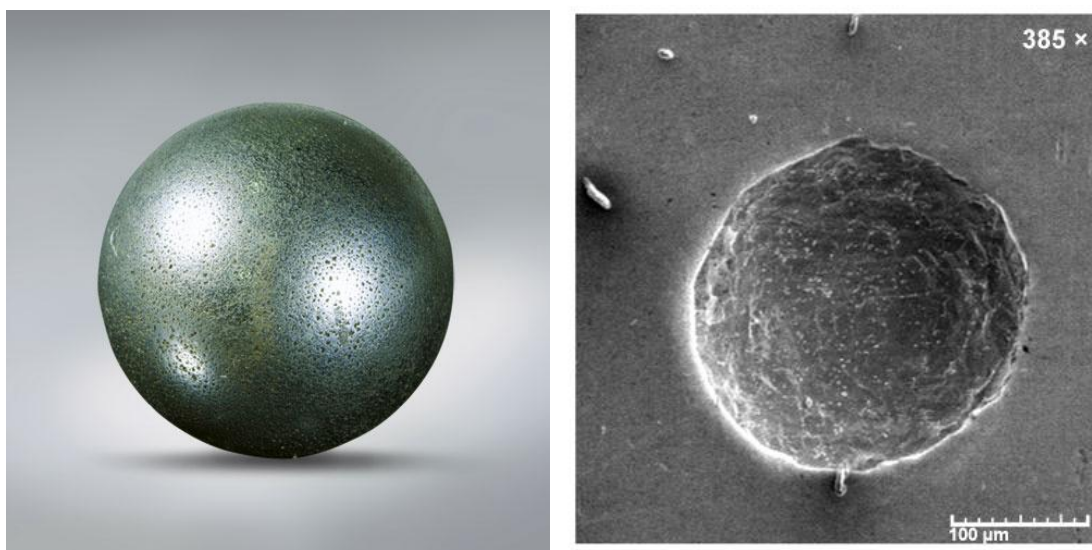
- sastav čelika i ujednačenost sastava po presjeku,
- čistoća i udjel uključaka u čeliku,
- mikrostruktura – stanje i strukturna anizotropija,
- raspodjela naprezanja,
- vrsta medija i njegov sastav,
- promjena sastava u radnim uvjetima,
- temperatura okolnog medija,
- tlak okolnog medija,
- brzina strujanja medija,
- mehanička i tribološka naprezanja,
- djelovanja elektromagnetskog polja i radioaktivnog zračenja i sl.

4.1. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija („pitting“) je prema mnogim autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju poput nehrđajućih čelika. Nastupa u brojnim nepredvidivim lokalitetima, a ne po cijeloj površini, a očituje se malim jamicama koje s vremenom prerastaju u rupice. Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje piting koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogeni ioni (Br^- , F^-) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi, koje mnogi autori navode kao najvažnijeg uzročnika lokalnih procesa razaranja su anioni jake kiseline, a mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju. Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom – jednom kada pit nastane i pokrene se korozijski proces usko lokaliziran u području pita, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar pita koji postaje osiromašen katodnim reaktorima (npr. otopljenim kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima. Dodatno, unutar pita znatno se snižava pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprječava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju pita. Početni procesi u kojima nastupa depasivacija – oštećenje pasivnog oksidnog filma i nastanak inicijalnih oštećenja predmet su mnogobrojnih istraživanja i do danas nisu u potpunosti razriješeni.

Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine – tzv. zona toplinskih nijansi. S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti, značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja.

Nužno je navesti u tom smislu da je obrada površine nakon zavarivanja, koja može biti neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade, bitan utjecajni čimbenik koji djeluje na korozijsku postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukciju u cjelini. Neki od korozijskih fenomena, poput npr. mikrobiološke poticane korozije, tj. korozije koja se javlja kao posljedica međusobne (negativne) interakcije životnih procesa različitih bakterija, medija i metalne površine nehrđajućih čelika, također mogu poprimiti izgled oštećenja karakterističnih za rupičastu koroziju [4, 6]. Slika 6 prikazuje korozijska oštećenja izazvana rupičstom korozijom na nehrđajućem čeliku (lijevo), te SEM prikaz rupičastog oštećenja na čeliku AISI 304L (desno).



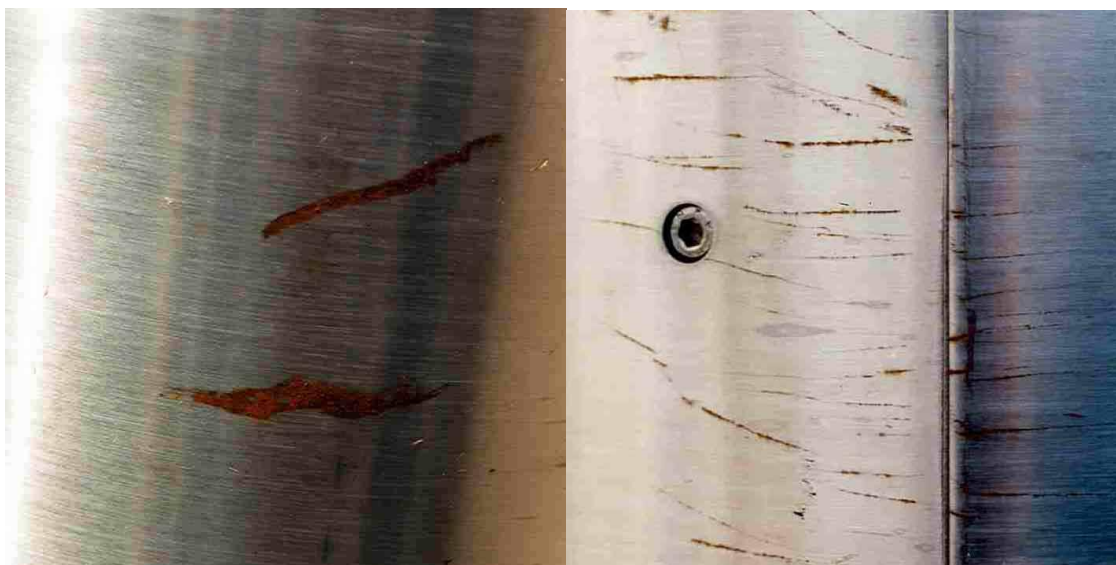
Slika 6. Korozijsko oštećenje izazvano pittingom (lijevo) i SEM prikaz oštećenja na AISI 304L (desno) [14, 6]

4.2. Korozijska procjena

Konstruktivna rješenja koja imaju za posljedicu nastanak procjepa između pojedinih dijelova konstrukcije izrađene od nehrđajućih čelika mogu dovesti do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanje agresivnih čimbenika (metalurški, geometrijski) kao i značajke medija, utječu na iniciranje i propagiranje korozije u procjepu. Prilikom korozije, otpušteni metalni ioni (prvenstveno kroma) dovode unutar procjepa do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje dovode do migracije i nagomilavanja kloridnih iona u mediju unutar procjepa.

Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma koji štiti nehrđajući čelik od korozije nužna neometana prisutnost kisika, svaka nehomogenost (procjep nastao konstrukcijskim rješenjem, pregrubo obrađena površina koja ima za posljedicu nastanak riseva, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl.) može dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika unutar tako stvorenih procjepa te, dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjepa) i katodnih ploština (ostatak konstrukcije – izvan procjepa) do vrlo velikih brzina razaranja. Koroziju u procjepu, vrlo je često moguće izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom.

Slično kao i kad je u pitanju rupičasta korozija, čelici s većim udjelima kroma i molibdena značajno su otporniji na pojavu korozije u procjepu [6]. Na slici 7 prikazana su razorena područja na austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 304 izazvana korozijom u procjepu, koja u konkretnom slučaju nastaje u brazdama uslijed grube mehaničke obrade.



Slika 7. Oštećenja izazvana korozijom u procjepu čelika AISI 304 [16]

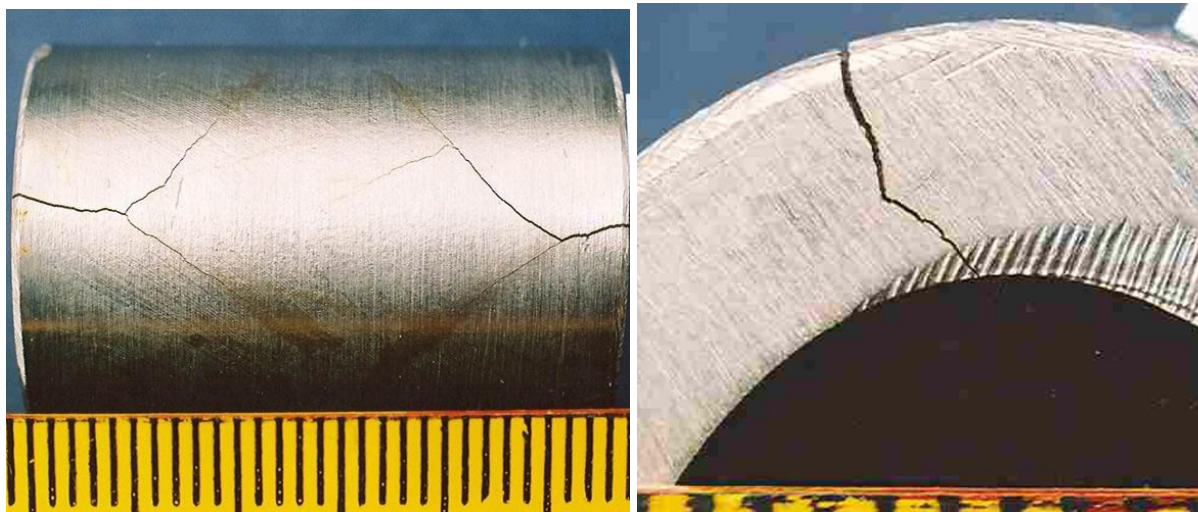
4.3. Napetosna korozija

Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija suspektanog materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu. Napetosna korozija je vrlo složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno. Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju naprezanja, ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala naprezanja i strukturne promjene. Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije. U slučaju napetosne korozije kod austenitnih čelika pukotine su najčešće transkristalne (direktno se šire kroz kristal).

Ovaj tip korozije se javlja ako su ispunjena sljedeća tri uvjeta:

- prisutnost vlačne napetosti uzorkovane zaostalim ili radnim naprezanjima,
- prisutnost klorida ili kisika u mediju,
- minimalna temperatura od 60 °C ispod koje se općenito ne pojavljuje napetosna korozija (osim u izrazito kiseloj otopini).

Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina na konstrukciji nema nikakvih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su otkazi koji nastaju zbog ove vrste neočekivani i nerijetko uzrokuju visoke troškove. Ovom tipu korozije podložni su nehrđajući austenitni i martenzitni čelici, dok feritni nisu [4, 6]. Slika 8 prikazuje oštećenja na nehrđajućem austenitno–feritnom (dupleks) čeliku X2CrNiMoN 22-5-3 izazvana napetosnom korozijom.



Slika 8. Oštećenja izazvana napetosnom korozijom dupleks čelika [17]

4.4. Interkristalna korozija

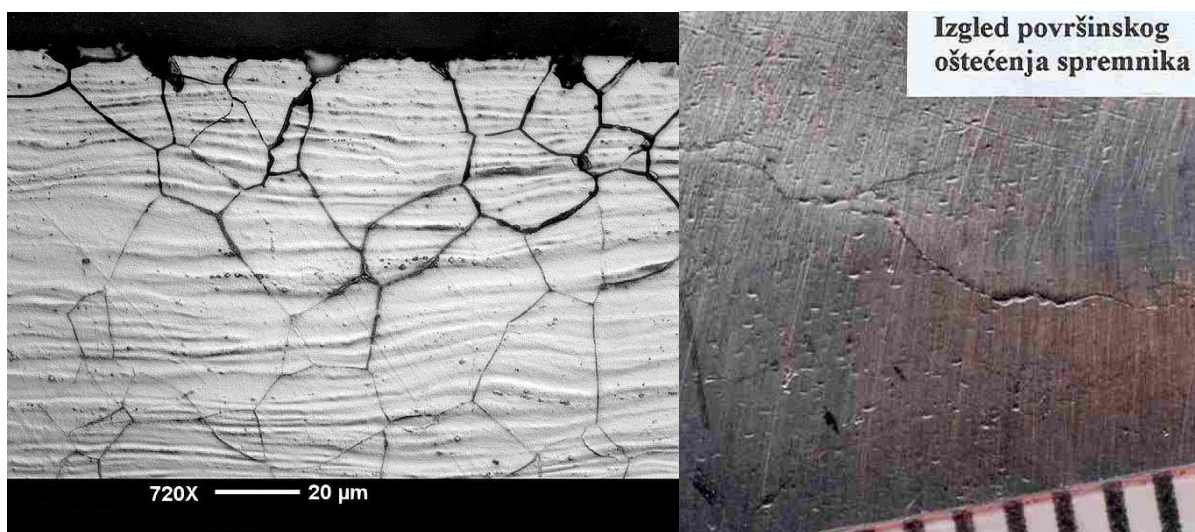
Interkristalna korozija predstavlja posebno opasan oblik korozije jer se radi o koruzijskom napadu duž granice kristalita (zrna), čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad cijelog dijela. Po granicama zrna izlučuju se nečistoće i različiti spojevi legiranih elemenata (npr. karbidi ili oksidi) različitog potencijala u odnosu na okolna zrna. Ovom obliku korozije su podložni i austenitni Cr-Ni čelici i feritni, dok su martenzitni tipovi čelika otporni na ovu vrstu korozije. Bifazne strukture (osobito austenitno – feritne s višim udjelima ferita) otpornije su nego monofazne strukture austenita odnosno ferita.

Cr-Ni čelik postaje sklon interkristalnoj koroziji ako je [4]:

- udio ugljika previsok, a brzina ohlađivanja preniska tako da se mogu stvoriti i izlučiti karbidi tipa Cr_{23}C_6 ,
- korektno gašeni čelik ponovno ugrijan u kritično temperaturno područje $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (senzibilizacija) i tamo duže držan,

- dođe do kontakta površine s kiselinama ili njezinim otopinama. Posebno su opasne npr. nitratna HNO_3 (dušična), kloridna HCl (solna), fluoridna HF , sulfatna H_2SO_4 itd. Tada će čelik korodirati po granicama austenitnih zrna. Ovaj oblik korozije opasan je kod cijevi kroz koje struji agresivni medij jer razaranje materijala počinje na unutrašnjoj i napreduje prema vanjskoj površini [4].

Na slici 9 prikazana su mikrostrukturalna i površinska oštećenja izazvana interkristalnom korozijom na nehrđajućem austenitnom čeliku AISI 304.



Slika 9. Oštećenja izazvana interkristalnom korozijom austenitnog čelika AISI 304 [18]

5. PRIMJENA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA U MORSKOM OKRUŽENJU

Morski zrak je stalno zasićen solju tako da se i na metalnim površinama, iznad razine mora, javlja stalna kondenzacija. Osim toga i djelovanjem vjetra na svim izloženim površinama taloži se morska sol. Na taj način, uz obilne količine kisika i visoke prosječne temperature, ispunjeni su svi uvjeti za nastajanje korozivne atmosfere. Čelik je zahvaljujući izvanrednom svojstvu čvrstoće, dominantni konstrukcijski materijal za gradnju brodova. To je metal heterogenog sastava koji u svojim mikroskopskim česticama utjecajem vode (vlage) i kisika iz zraka, generira galvanski članak. Već i najmanja razlika potencijala pokreće elektrokemijsku reakciju. Dodatno se elektrokemijski proces korozije snažno pooštrava u području pojasa gaza zbog jake turbulencije mora (plovidbom u balastu) i nadvođa u ekstremnim uvjetima izmjeničnog vlaženja i sušenja, jakog vjetra, visoko zasićene aerirane atmosfere morske soli i snažnog katalitičkog ultravioletnog efekta. Uporaba nehrđajućih čelika je optimalno rješenje. Budući da je nehrđajućem čeliku glavni nedostatak visoka cijena, koristi se samo na najizloženijim dijelovima (vanjski cjevovodi i vitalni dijelovi opreme na brodovima i konstrukcijama u priobalju). Privremeno kompromisno jeftinije rješenje je oblaganje standardnih brodskih ugljičnih čelika nehrđajućim oblogama (eng. *cladded steel*) [7].

Osim za upotrebu kod morskih plovila, nehrđajući čelik vrlo je popularan materijal za konstrukcije izmjenjivača topline, rezervoara i kondenzatora za električna postrojenja, rashladnih sustava termoelektrana, elektrana na pogon valovima, plimnih elektrana, vjetroturbina lokaliziranih na moru, te desalinizacijskih postrojenja. Sve nabrojane konstrukcije, od kojih je većina izvedena u obliku tankostijenih cijevi, u nekoj fazi svoga rada dolaze u dodir sa zagrijanom morskom vodom. Korozija, najčešće rupičasta, javlja se na stijenkama tih cijevi i vrlo brzo može izazvati fatalna oštećenja, a s time i curenje, pa čak i gašenje čitavih postrojenja [8].

5.1. Brodski cjevovodi

Brodski cjevovodi služe za provođenje različitih medija brodskih službi kao što su: gorivo, mazivo, morska i slatka voda, komprimirani zrak i razni drugi mediji (freon, inertni plin, hidrauličko ulje, itd.), čime se omogućuje normalno funkcioniranje glavnog i pomoćnih motora, pumpi, ventilatora, kompresora, izmjenjivača topline i drugih strojnih uređaja na brodu. Pripadaju vrlo važnoj brodskoj opremi i s pravom ih se naziva "krvotokom broda".

Primjenom parnih strojeva, a kasnije i motora s unutrašnjim izgaranjem, na brodovima se javila potreba za ugradnjom cjevovoda koji su bili od primarne važnosti za rad tih strojeva. Najprije su se ugrađivali cjevovodi napojne vode te cjevovodi pare i kondenzata, a zatim cjevovodi goriva, maziva, rashladne vode itd.

Razvojem i ugradnjom brodskih strojeva i uređaja, brodovi postaju sve opremljeniji brodskim cjevovodima. S druge strane međunarodne konvencije zahtijevaju veću sigurnost na moru, što doprinosi daljnjem povećanju složenosti brodskih cjevovoda. Sukladno tome razvijaju se brodske službe s pripadajućim cjevovodima, kao što su cjevovodi kaljuže, cjevovodi balasta, protupožarni cjevovodi, cjevovodi pitke vode, cjevovodi tople i hladne vode, cjevovodi sanitarne vode, te izljevni cjevovodi. Nagli razvoj znanosti i tehnike, posebno nakon drugog svjetskog rata, odrazio se i na brodogradnju. Sve prisutnija automatizacija broskog pogona i veća potreba prijevoza specijalnih tereta, utjecale su na potrebu razvoja cjevovoda hidraulike, cjevovoda rashladnih medija te raznih cjevovoda posebnih namjena (npr. cjevovoda za transport ukapljenih plinova).

U brodogradnji najviše se upotrebljavaju čelične bešavne cijevi u skladu sa standardom SB 1367, tj. prema HRN C.B5.221 odnosno DIN 2448.

Šavne cijevi spajaju se uzdužnim sučeljenim zavarivanjem. Cijevi velikog promjera, do 2020 mm, i male debljine stijenke, ovako spojene, primjenjuju se u brodogradnji za izradu ispušnog cjevovoda motora unutrašnjim izgaranjem.

Čvrstoća šavnih cijevi manja je od čvrstoće bešavnih cijevi zbog spojnog mjesta, pa se na brodu upotrebljavaju uglavnom za izradu sporednih cjevovoda. Nisu prikladne za obradu savijanjem, jer postoji opasnost da pri tome popusti šav. Jeftinije su od bešavnih cijevi.

Bakrene cijevi imaju malu tvrdoću, vrlo su dobre toplinske vodljivosti i vrlo otporne na utjecaj korozije. Ne podnose visoke temperature, jer im se tada čvrstoća naglo smanjuje. Bakrene cijevi proizvode se kao šavne ili bešavne. Šavne bakrene cijevi izrađuju se savijanjem bakrenog lima i lemljenjem, a bešavne izvlačenjem. Debljina stijenke iznosi 1 do 10 mm. Bakrene cijevi su skuplje od čeličnih, ali je njihova instalacija na brodu jednostavnija zbog njihove velike savitljivosti i time jednostavne prilagodbe oblika cijevi prostoru ugradnje.

Mjedene cijevi izrađene su iz slitine bakra i cinka, vrlo su otporne prema koroziji i boljih su mehaničkih svojstava od bakra. Kao i kod bakra, pri višim temperaturama mehanička svojstva mjedenih cijevi znatno opadaju. Danas je na brodu primjena mjedenih cijevi ograničena zbog uporabe novih materijala boljih osobina (cunifer).

Al-Ms slitina, je slitina od 76% Cu, 21,96% Zn, 2% Al i 0,04% As, poznata pod trgovačkim nazivom *Yorcalbro*. Yorcalbro cijevi su vrlo otporne prema koroziji, jer se ubrzo nakon puštanja u rad, puput bakra, presvuku filmom oksida koji ih štiti od daljnje korozije. Otporne su prema djelovanju morske vode, kao i prema djelovanju kiselina i svih naftnih derivata.

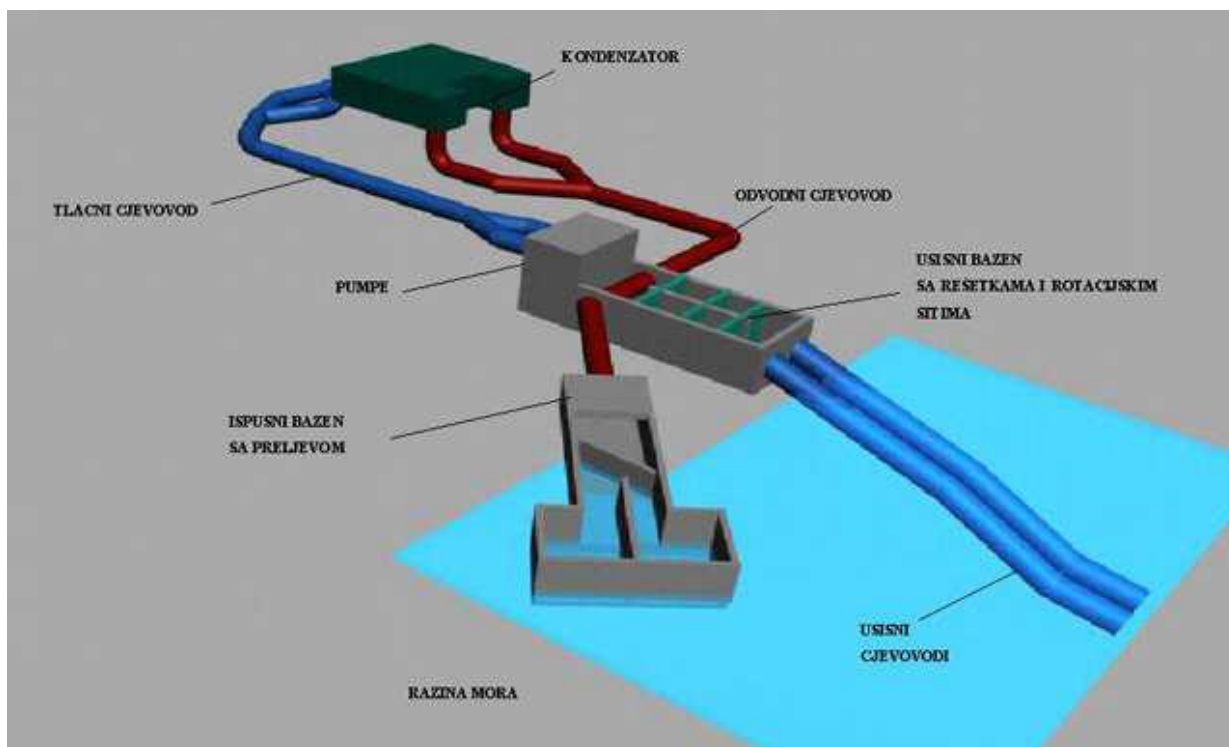
Cu-Ni slitina, poznata je pod trgovačkim nazivom *Cunifer*. Najčešće se upotrebljava slitina sastavljena od 87,3% Cu, 10% Ni, 1,7% Fe i 1% Mn, a naziva se i *Cunifer 10*. Osobine i mehanička svojstva tih cijevi slične su yorcalbro cijevima, ali im je cijena niža pa se sve više upotrebljavaju u brodogradnji za službe cjevovoda gdje su izložene pojačanom djelovanju korozije (morska rashladna voda, grijanje tankova balasta, tekućeg tereta kod tankera, tankova taloga u strojarnici, cjevovod kondenzata, izmjenjivači topline). Udjeli željeza i mangana povećavaju otpornost cunifer cijevi prema eroziji i koroziji, a zahvaljujući visokom postotku bakra, cijevi koje su izložene djelovanju morske vode nisu jako obraštene. Navedene osobine, mala masa i dobra obradivost čine primjenu ovih cijevi na brodu potpuno opravdanom. Ova slitina bit će detaljnije objašnjena u daljnjem tekstu, te će se ista koristiti u eksperimentalnom dijelu ovog rada kako bi se finalno omogućila usporedba sa nehrđajućim čelicima.

Cijevi od nehrđajućeg čelika (Cr - Ni cijevi). Pod nehrđajućim čelikom podrazumijeva se čelik cije trošenje zbog korozije nije veće od 0,1 mm u godini dana, što omogućuje tanki film oksida kroma na površini čelika. Kod nehrđajućih čelika javlja se nekoliko tipova korozije, od kojih su neki vrlo brzi u svom djelovanju tako da za vrlo kratko vrijeme može doći do jakog razaranja materijala i velikih šteta. Koriste se za izradu cjevovoda sistema tekućeg tereta na tankerima za prijevoz kemikalija.

Dupleks cijevi izrađene su od čelika dvofazne mikrostrukture. U brodogradnji se koriste za izradu cjevovoda radne hidraulike za pogon uronjenih pumpi tereta [9].

5.2. Rashladni sustav termoelektrana

Kondenzacione termoelektrane koriste morsku vodu kao rashladni medij. Glavni rashladni sustav kod takvih elektrana spada u grupu jedno-prolaznih rashladnih sustava kod kojeg je rashladni medij morska voda. Njegova osnovna uloga je ukapljivanje vodene pare u kondenzatoru. Uz to, služi i za hlađenje ostalih postrojenja u termoelektrani. Rashladni sustav sastoji se od usisnih cjevovoda, usisnog bazena sa uređajima za pročišćavanje, dvije glavne pumpe morske vode, tlačnog cjevovoda do kondenzatora, kondenzatora, odvodnog cjevovoda od kondenzatora do ispusta i izlazne građevine. Morska voda kroz dvije usisne cijevi ulazi u usisni bazen u kojem se iz vode filtriranjem odstranjuju krupna onečišćenja. Zatim se pomoću dvije pumpe tlači kroz zajednički vod do kondenzatora pare i nakon prolaska kroz kondenzator vodi do vodoispusnog bazena gdje se ispušta u more. Manji dio vode iz tlačnog dijela rashladnog sustava prolazi kroz rashladnike zatvorenog ciklusa koji je sekundarni sustav hlađenja. Na rashladni sustav priključen je vakuum sustav koji pored osnovne funkcije održanja niskog apsolutnog tlaka na parnoj strani kondenzatora ima zadatak održavanje nužne piezometričke visine, odnosno sifonskog efekta u rashladnom sustavu [10]. Na slici 10 prikazana je shema rashladnog sustava termoelektrane Rijeka.



Slika 10. Shema rashladnog sustava termoelektrane Rijeka [10]

5.3. Konverzija termalne energije oceana

Metoda za stvaranje elektriciteta koja se služi temperaturnom razlikom koja postoji između duboke i plitke vode, jer je voda na većoj dubini hladnija. Ukoliko postoji veća temperaturna razlika, veća je i efikasnost čitave metode, a minimalna temperaturna razlika treba biti 38 stupnjeva Fahrenheita (21 °C). Ova metoda ima dugu povijest funkcioniranja, te datira s početka 19. stoljeća. Većina stručnjaka smatra kako bi ova metoda dala dobar omjer ulaganja i koristi već sa postojećim tehnologijama bi se mogao proizvoditi gigawat električne energije. No to ipak nije slučaj danas jer termalna energija oceana (OTEC) zahtijeva ogromne, skupe cijevi velikih promjera koje se moraju postaviti barem kilometar duboko u more, a kako bi mogle dovoditi hladniju vodu sa većih dubina, a što je naravno vrlo skupo.

Tipovi OTEC sistema su sljedeći:

- sistemi zatvorenog kruga,
- sistemi otvorenog kruga,
- hibridni sistemi.

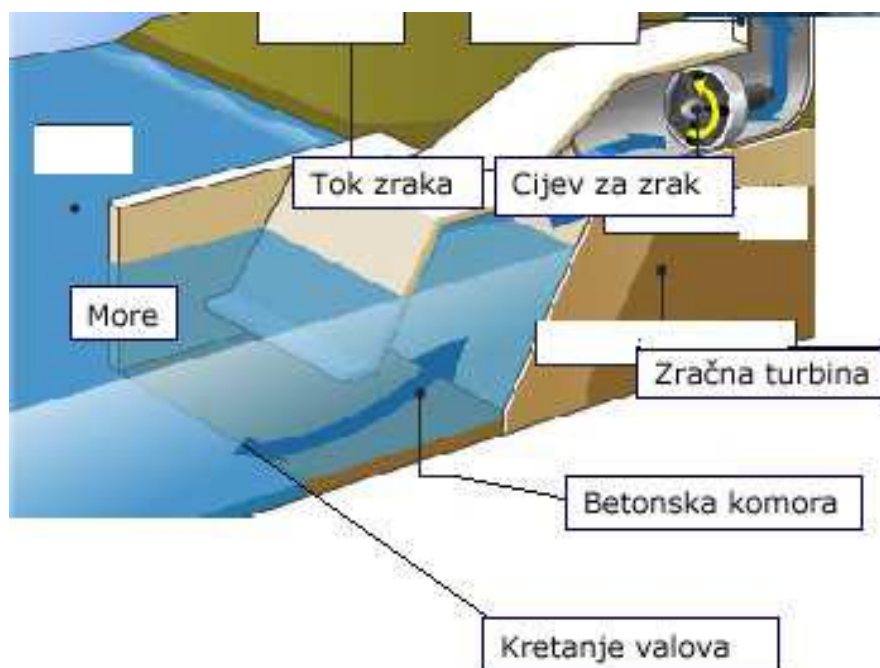
Sistemi zatvorenog kruga koriste tekućinu sa niskim stupnjem vrelišta, najčešće amonijak, te na taj način pokreću turbinu, a koja onda stvara električnu energiju. Topla površinska morska voda se pumpa kroz izmjenjivač topline (sustav cijevi izrađen od nehrđajućeg čelika) i tu se zahvaljujući niskoj točki vrelišta isparava, te takva novonastala para zatim pokreće turbo generator. Hladnija dublja voda se zatim upumpava kroz drugi izmjenjivač topline gdje zahvaljujući kondenzaciji prelazi natrag iz pare u tekućinu, a ta se tekućina zatim reciklira kroz sistem.

Sistemi otvorenog kruga koriste tople površine tropskih oceana za dobivanje elektriciteta zahvaljujući činjenici što topla voda nakon što se stavi u kontejner sa niskim pritiskom, proključa. Nakon toga para koja se širi počinje tjerati turbinu sa niskim pritiskom spojenu na električni generator, te se na kraju kondenzira natrag u tekućinu zbog izloženosti hladnim temperaturama iz dubine oceana.

Hibridni sistemi su dizajnirani na način koji kombinira pozitivne značajke, kako otvorenih, tako i zatvorenih sistema. Način rada kod hibridnih sistema uključuje toplu morsku vodu koja ulazi u vakuumsku komoru gdje se pretvara u paru (proces sličan kod sistema otvorenog tipa). Nakon toga para se vaporizira u tekućinu niskog vrelišta (kao kod zatvorenih sistema), a koja zatim pokreće turbinu te stvara električnu energiju [10].

5.4. Elektrane na pogon valovima

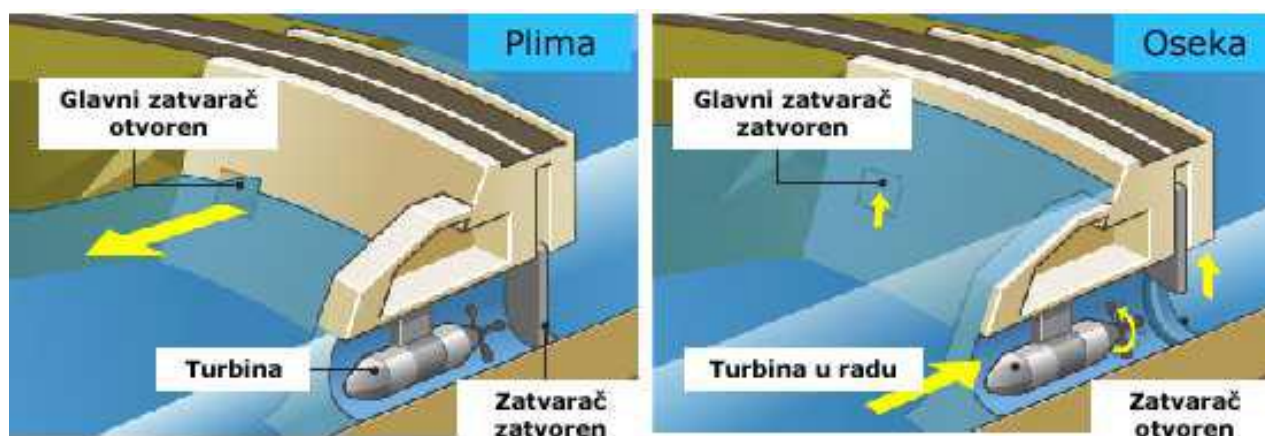
Elektrane na pogon valovima su slične hidroelektranama. One za proizvodnju struje koriste snagu vodenih valova. Za razliku od plimnih elektrana ovdje se podizanje plime ne koristi za uporabu energetske razlike između plime i oseke, već se koristi kontinuirano kretanje valova. Snaga koju valovi oslobađaju prilikom udara u strmu obalu iznosi otprilike prosječno 15 do 30 kW po metru obalne linije. Kako bi se energija valova mogla energetski iskoristiti, neophodan je konvertor energije valova, koji proizvodi rotirajuće kretanje, kako bi se dobila energija. Prema izračunima internacionalnog savjeta za svjetsku energiju u Londonu, elektrane na pogon valovima bi mogle pokrivati oko 15 % potrebe za strujom širom svijeta. Pogodne lokacije u Europi su obale Velike Britanije, Španjolske, Portugala, Irske i Norveške. Elektrana radi prema načelu 'oscilirajućeg stupca vode' (unutar odgovarajuće izvedenog cilindra pod djelovanjem valova dolazi do pada i spuštanja stupca vode čime se stvara zračna struja koja pokreće vjetroturbinu i potom generator koji proizvodi električnu energiju) [10]. Slika 11 prikazuje princip djelovanja. Nehrđajući čelici, te legure sa visokom postojanošću prema rupičastoj koroziji koriste se za izgradnju većine dijelova cijelog sustava.



Slika 11. Princip djelovanja elektrane na pogon valovima [10]

5.5. Plimne elektrane

Plimna elektrana predstavlja hidroelektranu, koja koristi energiju izmjenjive razine morske vode, dakle snagu između plime i oseke, za proizvodnju struje. Prva plimna elektrana izgrađena je 1667. godine na obali Atlantika, na ušću rijeke Rance kod mjesta Sant-Malo u Francuskoj. Voda struji u usporni bazen, u čiju su branu ugrađene turbine, koje pretavljaju energiju u struju u generatoru. Kako bi se to moglo realizirati kako u dolaznoj, tako i u odlaznoj vodi neophodno je podizanje plime (razlika u razini morske vode između plime i oseke) od najmanje 8 metara. Obale s malom razlikom plime i oseke nisu pogodne za gradnju plimnih elektrana. Na slici 12 prikazan je princip djelovanja plimne elektrane [10]. Za ovu posebnu izvedbu također se koriste nehrđajući čelici otporni na rupičastu koroziju.



Slika 12. Princip djelovanja plimne elektrane [10]

5.6. Vjetroelektrane lokalizirane na moru

To su vjetroelektrane udaljene više od 10 km od kopna. Vjetroinstalacije na tim lokacijama su manje napadne i izgledom i bukom. Činjenica da voda (a posebice duboka voda) ima manju površinsku "hrapavost" od kopna što jako utječe na brzine vjetra, koje su mnogo veće na moru. Faktori snage C_p su mnogo veći kod takvih instalacija. Kod lokacija sa produženim plićinama (kao primjerice u Danskoj), vjetroelektrane je lako instalirati, međutim to baš i nije slučaj kod lokacija koje nemaju takve karakteristike. Općenito govoreći, morske instalacije vjetroagregata su načelno skuplje od kopnenih. To je zbog toga što su im tornjevi viši kada se uračuna dio ispod vode i što je sama izgradnja skuplja. Proizvedena električna energija se do kopna prenosi putem podmorskog kabela.

Održavnje je također skuplje, a mora se paziti i na zaštitu od korozije, zbog čega se često dodaju dodatni premazi i katodna zaštita. Takve turbine su najveće turbine u pogonu i predviđa se da će njihova veličina (i instalirana snaga) i dalje rasti. Vjetroelektrane smještene na moru znaju imati i više od 100 vjetroatagregata (slika 13) [10]. Kod ovih postrojenja izrazito je važno zaštititi generator struje i kompletne električne instalacije od agresivnog napada rupičaste korozije, što se čini nehrđajućim čelicima i legurama sa visokom postojanošću prema takvoj vrsti korozije.



Slika 13. Vjetroelektrane smještene na moru [10]

5.7. Sustavi za desalinizaciju morske vode

Sustav za desalinizaciju morske vode uključuje termički sunčani kolektor, fotonaponski kolektor, desalinizator, pumpe, regulacijsku tehniku, i spremnik kako to prikazuje slika 14.

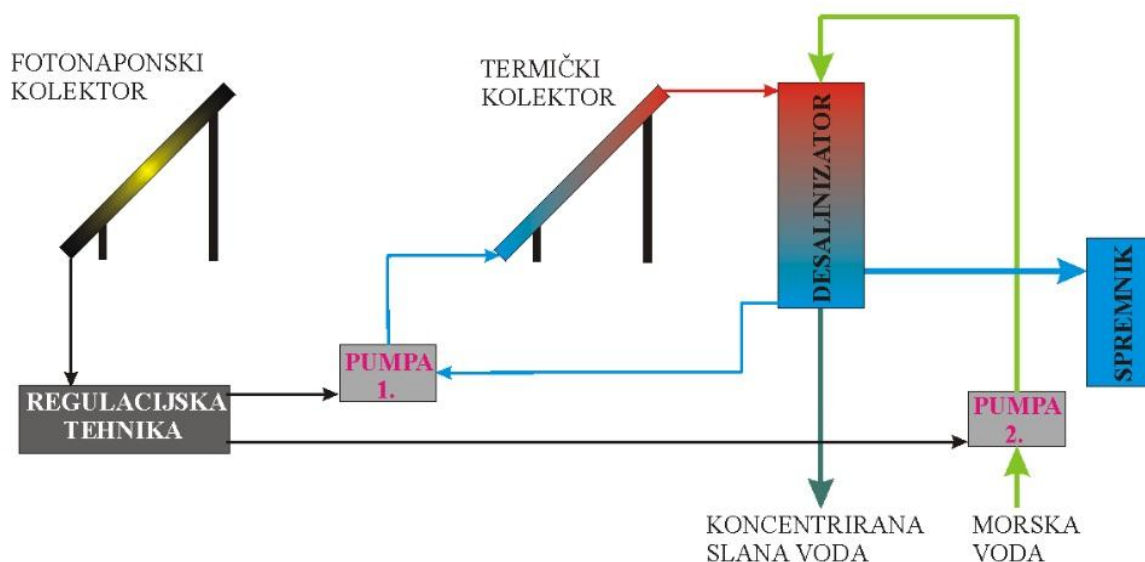
Termički sunčani kolektor skuplja sunčevo zračenje te ga preko apsorbera pretvara u toplinsku energiju koja je potrebna za isparavanje morske vode u desalinizatoru. Radni fluid zagrijan u kolektoru kruži u zatvorenom krugu do izmjenjivača topline gdje predaje toplinu i zagrijava morsku vodu unutar desalinizatora.

Fotonaponski kolektor skuplja sunčevo zračenje te ga direktno pretvara u električnu energiju potrubnu za pogon pumpi.

Desalinizator je uređaj koji prima toplinsku energiju termičkog sunčanog kolektora te kroz svoj mehanizam rada iz morske vode proizvodi pitku vodu.

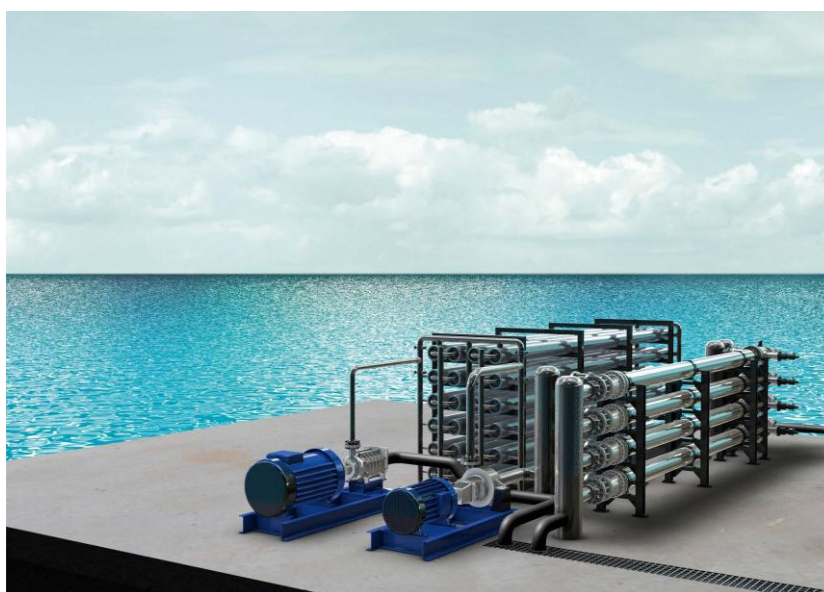
Pumpe osiguravaju odgovarajući protok radnog fluida termičkog sunčanog kolektora (pumpa 1) te cirkulaciju morske vode kroz desalinizator (pumpa 2).

Regulacijska tehnika predstavlja elektronički podsustav koji svojom logikom upravlja radom cijelog sustava i to kontrolom brzina pumpi [11].



Slika 14. Shema sustava za desalinizaciju morske vode [11]

Slika 15 prikazuje uporabu nehrđajućih čelika (dupleks i superdupleks) u desalinizacijskim postrojenjima Njemačke kompanije KSB. Konkretno u ovom postrojenju morska voda dostiže temperature i preko 40 °C.



Slika 15. Desalinizacijsko postrojenje tvrtke KSB [19]

6. TEMPERATURNI UTJECAJ NA RUPIČASTU KOROZIJU

Rupičasta korozija u morskoj vodi predstavlja problem za koji još uvijek nema rješenja. Neki nehrđajući čelici otporniji su od drugih; neki znanstvenici tvrde da su našli odgovor u novo razvijenim nehrđajućim čelicima, ali takvi materijali još uvijek nisu dostupni u svakodnevnicima. Općenito govoreći, povećanjem radne temperature raste i mogućnost pojave korozije. Kao i kod većine ostalih kemijskih reakcija, brzina korozije raste s temperaturom jer mobilnost iona, pa stoga i vodljivost, rastu s temperaturom. Temperatura i tlak upravljaju topivošću korozivnih komponenti u fluidima. Te komponente uključuju kisik, ugljik dioksid (ili H_2S u slučaju polja koje sadrži ugljikovodike s visokim sadržajem sumporovodika), klorid i između ostalih i octenu kiselinu. Po jednostavnom pravilu, brzina reakcije se udvostručuje kod porasta temperature od $6,6\text{ }^{\circ}C$ do $10\text{ }^{\circ}C$ ($20\text{ }^{\circ}F$ to $50\text{ }^{\circ}F$). Ovaj linearni rast prestaje na nekim mjestima, djelomično zbog promjene u oksidacijskom filmu koji prekriva površinu. Temperatura ima i sekundarno djelovanje zbog utjecaja na topivost zraka (O_2), koji je najčešća oksidacijska supstanca koja djeluje na koroziju [12].

U nastavku su dani konkretni primjeri nastanka rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika pri povišenim temperaturama [13].

Primjer 1. (slika 16)

Materijal:	Nehrđajući čelik (AISI 316)
Sistem:	Filtrena preša za filtraciju metalnih hidroksida
Dio:	Reducer u dovodnoj liniji
Radni sati:	14 mjeseci
Okoliš:	Voda sa različitim metalnim oksidima i kalcijevim kloridom pri temperaturi od $70\text{ }^{\circ}C$



Slika 16. Oštećenje izazvano rupičastom korozijom pri povišenim temperaturama (slučaj 1)
[13]

Primjer 2. (slika 17)

Materijal:	Nehrđajući čelik (AISI 316)
Sistem:	Tvornica papira
Dio:	Cijev za transport plina
Radni sati:	3 godine
Okoliš:	Vlažna atmosfera oko cijevi, plin temperature 50 °C



Slika 17. Oštećenje izazvano rupičastom korozijom pri povišenim temperaturama (slučaj 2)
[13]

Primjer 3. (slika 18)

Materijal:	Nehrđajući čelik (kućište: W.Nr.1.4581, unutrašnjost: W.Nr.1.4572)
Sistem:	Postrojenje za modificiranje škroba
Dio:	Bespovratni ventil za doziranje
Radni sati:	3 mjeseca
Okoliš:	Škrobno okruženje pri temperaturi 48 °C



Slika 18. Oštećenje izazvano rupičastom korozijom pri povišenim temperaturama (slučaj 3)
[13]

7. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama – medijima koje sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak, približno 1-5 nm ($1 - 5 \times 10^{-9}$ m) i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prijanja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Dodatno, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja – čak i kada se, u npr. u postupcima mehaničke strojne obrade, ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, sam će se obnoviti. Ipak nehrđajući čelici ne mogu se smatrati „neuništivima“. Pasivno stanje koje jamči korozijsku postojanost, može se pod određenim uvjetima, razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena.

Posebno je važno naglasiti da zavareni spojevi od nehrđajućih čelika mogu na konstrukciji predstavljati ozbiljnu opasnost zbog mogućih korozijskih oštećenja izazvanih najčešće rupičastom korozijom, ali i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima poput korozije u procjepu, napetosne korozije, mikrobiološke korozije, interkristalne korozije, itd. Postoje mnogobrojni uzroci koji mogu dovesti do pokretanja navedenih mehanizama korozijskog razaranja, a osim, kako je ranije navedeno, pravilnog i pažljivog odabira odgovarajuće vrste nehrđajućeg čelika za pojedinu specifičnu namjenu, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno konkretno i tehnološki ispravno provođenje tehnologije zavarivanja (postupak, parametri, dodatni materijal, tehnološka disciplina itd.). Naime, zavareni spojevi na konstrukcijama od nehrđajućeg čelika, lokaliteti su izraženih i površinskih nehomogenosti i kao takvi predstavljaju „idealno“ mjesto za pokretanje korozijskih procesa.

Dodatno, različiti drugi površinski poremećaji, nastali npr. prilikom rukovanja, izrade, montaže ili korištenja konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika, mogu jednako tako nepovoljno djelovati na sposobnost postizanja i održavanja pasivnog sloja. Glavne karakteristične posljedice pritom su korozijska oštećenja, nastala uslijed različitih nehomogenosti površine, bilo da se radi o neuklonjenim obojenjima izazvanim unosom topline tijekom zavarivanja, kontaminacijom čestica željeza, naštrcanim metalnim kapljicama

ili neprimjereno gruboj mehaničkoj obradi ili neuklonjenim organskim bojama, markerima ili samoljepljivim folijama [6].

7.1. Pasivacija

Usporenje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivacije. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivacije. Pojavu pasivacije najbolje tumači teorija prevlake i adsorpcije. Prema toj teoriji visoka se korozijska otpornost povezuje sa stvaranjem tanke i guste zaštitne prevlake ispod koje se nalazi sloj atoma kisika, a njih apsorbira metal. Taj sloj kisika služi kao prijelazni sloj metala prema vanjskoj prevlaci te poboljšava koheziju. Glavni element potreban za usporeenje procesa korozije jest krom. On pasivira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Stupanj pasivacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija. Osim kroma važan je element je i ugljik, jer se dio kroma spaja u karbide, pa tako postaje nedjelotvoran za pasivaciju. Kemijsko čišćenje i pasivacija mogu se obavljati na nekoliko različitih načina. O tome koji će se postupak koristiti (preporuka prema standardu ASTM (A 380-94)) [20] ovisi o daljnjoj namjeni i provodi se selektivno za svaki pojedini slučaj. Periodično kemijsko čišćenje i pasivacija imaju glavnu ulogu u održavanju kontaktne površine nehrđajućeg čelika u dobrom stanju. Pridržavanjem propisanih procedura za kemijsko čišćenje i pasivaciju ne skraćuje se trajnost nehrđajućeg čelika nego znatno produžuje. Održavanjem kontaktnih površina minimalizira se rast mikroorganizama, stvaranje bio filma te se prekida već započeti proces korozije. Ne daje samo kemijski sastav čelika otpornost na koroziju nego to čini i pasivna prevlaka. Debljina te vrlo tanke prevlake je samo od 1 do 10 nm. Prevlaku čini kromov oksid (Cr_2O_3). Tijekom zavarivanja, rezanja, brušenja itd. Pasivna prevlaka lokalno nestaje s mjesta obrade. Temperatura tališta kromova oksida je $1972\text{ }^\circ\text{C}$, tako da se zavarivanjem uništava [21].

7.1.1. Pasivacija dušičnom (nitratnom) kiselinom

Postupak pasivacije dušičnom kiselinom (HNO_3) jedan je od najboljih. S druge strane otopina dušične kiseline je dosta agresivna i opasna za ljude, a šteti i prostoru. Ipak, za lokalnu pasivaciju s dužnom zaštitom, taj se postupak često primjenjuje. Na tržištu postoje već gotova sredstva za pasivaciju u pakiranjima već od jedne litre. Toliko je dovoljno za pasiviranje od 10 do 20 m^2 površine.

Koncentracije dušične kiseline kreću se od 15 do 30 %, a kontakt s površinom nehrđajućeg čelika potrebno je osigurati u trajanju od 30 minuta. Potrebno je strogo poštivati upute proizvođača koje se nalaze na poledini artikla.

Postupak pasivacije:

- **ispiranje** površine deioniziranom/omekšanom vodom od krutih čestica;
- **odmašćivanje** površine etilnim alkoholom (30-40%). Treba natopiti čistu, bijelu pamučnu tkaninu etilnim alkoholom te dobro očistiti površinu. Važno je skinuti sve masne tragove s površine koja će se pasivirati. Zatim treba okrenuti i drugu, čistu stranu pamučne tkanine te ponoviti postupak. Na bijeloj pamučnoj tkanini najbolje se vide tragovi masnoća i ostalih nečistoća. Možda jedan komad tkanine neće biti dovoljan. Postupak treba ponavljati sve dok bijela tkanina ne ostane čista. Tijekom rada na terenu može se kao sredstvo za odmašćivanje koristiti i rakija, ali nikako ne trikloretn (TCE) i ostale kemikalije sa sadržajem klora;
- **ispiranje** deioniziranom/omekšanom vodom;
- **pasivaciju** treba nastaviti nanošenjem dušične kiseline (15-30 %) na površinu nehrđajućeg čelika. Za manje dostupne površine dobar alat je nov, širok kist prije toga odmašćen i ispran u deioniziranoj/pročišćenoj vodi. Otopinu dušične kiseline treba ostaviti najmanje 30 minuta;
- **ispiranje** deioniziranom/omekšanom vodom kako je već opisano;
- **sušenje** površine nehrđajućeg čelika na zraku bez brisanja i ispuhivanja.

Napomena: Opisan je hladan postupak pasivacije. U praksi se koriste i topli postupci pri temperaturama od 50-60 °C i s različitim koncentracijama dušične kiseline. Postupci su slični, a razlikuju se u načinu nanošenja dušične kiseline na površinu nehrđajućeg čelika. Najčešće se koristi dodatna crpka (kiselo otporna) te se dušična kiselina raspršuje perforiranom kuglom. Treba osobitu pozornost obratiti na zaštitu osobe koja će obavljati pasivaciju [21].

ASTM standard (A 380 – 94) „Cleaning and Descaling Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems“, [20] propisuje načine pasivacije dušičnom kiselinom različitih vrsta nehrđajućih čelika uz propisanu temperaturu i vrijeme. Otopina i parametri prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Parametri pasivacije za različite grupe nehrđajućih čelika [4]

VRSTE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	OTOPINA I KONCENTRACIJA, %	TEMPERATURA, °C	VRIJEME, min
Serije 200, 300, 400, čelici s više od 16 % Cr, te precipitacijski očvrtnuti čelici	HNO ₃ (20-50)	49 – 71	10 – 30
Serije 400, precipitacijski očvrtnuti, čelici s manje od 16 % Cr, te čelici sa povećanim masenim udjelima C	HNO ₃ (20-50)	43 – 54	20 – 30
Posebni čelici serije 400 s više od 1,25 % Mn ili više od 0,40 % S	HNO ₃ (40-60)	49 – 71	20 – 30

7.1.2. Pasivacija limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom

Taj postupak pasivacije više bi odgovarao kemijskom čišćenju, ali rezultati ispitivanja pokazali su da se i tom metodom površina nehrđajućeg čelika uspješno dovodi u pasivno stanje. To je zapravo primjer kompromisa između ekologije, sigurnosti i efikasnosti pasivnog sloja. U farmaceutskoj i prehrambenoj industriji postoje napisane procedure kako se obavlja pasivacija nehrđajućih čelika. Neki vodeći svjetski proizvođači opreme za farmaceutiku upravo se koriste tom metodom.

Postupak pasivacije:

- **odmašćivanje** površina 10 % otopinom etilnog alkohola. Potrebno je uspostaviti kružnu cirkulaciju otopine u sustavu pomoću odgovarajuće kiselo otporne crpke – temperatura otopine je 60 °C, a vrijeme odmašćivanja je 20 minuta;

- **ispiranje** deioniziranom/omekšanom vodom pri sobnoj temperaturi, sve dok se ne postigne propisana vrijednost pH i specifična elektroprovodnost radnog medija. Konduktometrom i pH – metrom mjere se vrijednosti izlaznih parametara, sve dok se ne izjednače vrijednosti dezionizirane / pročišćene vode s ulaznim parametrima;

- **uklanjanje** metalnih kontaminacija i pasivacija provodi se u 2 % otopini limunske kiseline i 5 % otopini amonijeva monocitrata. Temperatura otopine je 80 °C, a tretira se kontaktna površina minimalno 30 minuta. Potrebno je mjeriti koncentraciju slobodnog željeza u otopini, a ako se tretira cjevovod potrebno je prilagoditi izbor cirkulacijske crpke dimenzijama cjevovoda tako da brzine strujanja medija budu manje od 2 m/s;

- **ispiranje** deioniziranom/omekšanom vodom kako je već opisano

Napomena: Tijekom rada s kiselinama i drugim agresivnim sredstvima moraju se koristiti: gumene rukavice, štitnik za lice, gumena pregača ili odijelo i gumene čizme, a radni prostor se mora ventilirati. Potrebno je neutralizirati otpadne vode do vrijednosti pH 5-9 prije nego što se ispuste u sustav javne odvodnje [21].

7.1.3. Prirodna pasivacija

Potrebno je svakako istaknuti da postoji i prirodna pasivacija. Da bi se ona postigla potrebno je obaviti odmašćivanje površine i kemijsko čišćenje prema gore opisanom tekstu. Na kraju ispiranja deioniziranom vodom/pročišćenom vodom površinu treba ostaviti da se osuši na zraku ili još bolje držati je u vlažnoj atmosferi i laganom propuhivanju zraka (propuh ili klimatizirani prostor). U razdoblju od 12 do 24 sata spontano se pasivira nehrđajući čelik. Razlika u karakteristikama pasivnog sloja (filma) dobivenog kemijskim i prirodnim putem nije dokazana [21].

7.2. Održavanje površine nehrđajućih čelika

Danas se na tržištu mogu nabaviti različita sredstva za održavanje površine nehrđajućih čelika. Potrebno je odabrati ona koja ne sadrže kloride Cl^- i kloridnu kiselinu (HCl). U najboljoj namjeri može se učiniti nepopravljiva šteta. U farmaceutskoj i prehrambenoj industriji postoje propisane procedure za čišćenje proizvodne opreme koja je najčešće napravljena od nehrđajućeg čelika. Brisanje nekih dijelova nehrđajućeg čelika pamučnom tkaninom natopljenom u 75 % etilnom alkoholu ima smisla zbog mikrobioloških razloga. No ostale površine nije dobro brisati na taj način. Alkohol čini površinu nehrđajućeg čelika estetski neprihvatljivom (vidljivi tragovi). Te površine najbolje je očistiti i ulastiti do visokog sjaja čistom pamučnom krpicom i 1-2 % otopinom blagog šampona. U otopini se rabi deionizirana/pročišćena voda. Neće se pogriješiti bude li se za to koristio šampon u kojem se kupaju mala djeca. Ako ne iritira oko, takav šampon ne bi trebao ugrožavati ni površine nehrđajućeg čelika.

Prašinu i čađu s površine nehrđajućeg čelika skidati trljanjem mekom, suhom i pamučnom tkaninom. Ispiranje površine se vrši s mekom (deioniziranom/pročišćenom) vodom. Voda za piće („tvrda voda“) može ostavljati tragove kamenca. Ako nema „meke vode“, tada u pitku vodu treba dodati ocat do vrijednosti $\text{pH} = 4 - 5$. Otisci prstiju, mrlje od ulja ili masti najbolje se ispiranjem deterdžentima bez abraziva ili otopinom blagog šampona. Ostaci folija za omatanje, ljepila, uljni markeri, oznake od olovke, oznake tvrtke proizvođača i slično, potrebo je isprati organskim otapalima ili destilatorima nafte kao što je bezolovni benzin, a mogu se koristiti i nitrorazrjeđivači, aceton i alkohol. Onečišćenja koja čvrsto prijanjaju najbolje se uklanjaju trljanjem najlonskom vunom. Okside nakon zavarivanja može se ukloniti već opisanim mehaničkim, kemijskim i elektrokemijskim postupcima. Nakon toga obavezno je obaviti postupak pasivacije. Nakon uklanjanja svih vrsta onečišćenja s površine nehrđajućeg čelika te ispiranja i sušenja, uputno je nanijeti na njihovu vanjsku površinu voštano sredstvo za konzerviranje. To prije ako je oprema izložena atmosferilijama. Ako se oprema transportira, npr. spremnici na mjesto na kojem će stajati duže vrijeme izvan upotrebe, potrebno ih je napuniti bezuljnim dušikom (N_2) i držati pod tlakom. To će biti preventiva od nastanka korozije.

Mehaničkim čišćenjem (brušenjem) zavarenih spojeva i ZUT-a stanjuje se stijenka materijala. Nakon par obavljenih brušenja zavarenih spojeva, neophodno je izmjeriti debljinu stijenke osnovnog materijala. To se odnosi na dijelove opreme koji se nalaze pod tlakom [21].

8. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current technics) [22].

8.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC – tehnike)

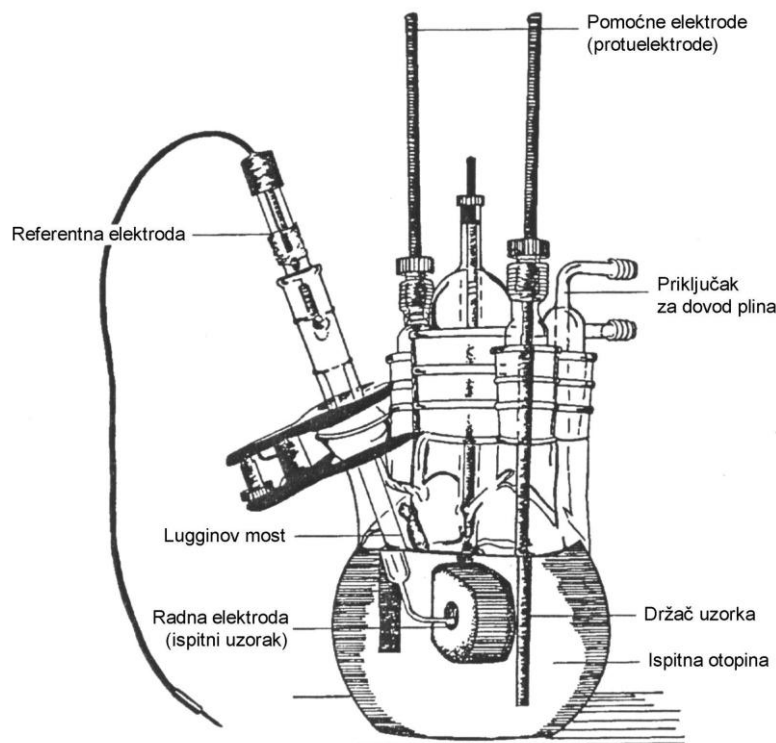
Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Potenciostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Slika 19 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.

Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera $\varnothing 16$ mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm^2 .

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala $+0,242 \text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [22].



Slika 19. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [23]

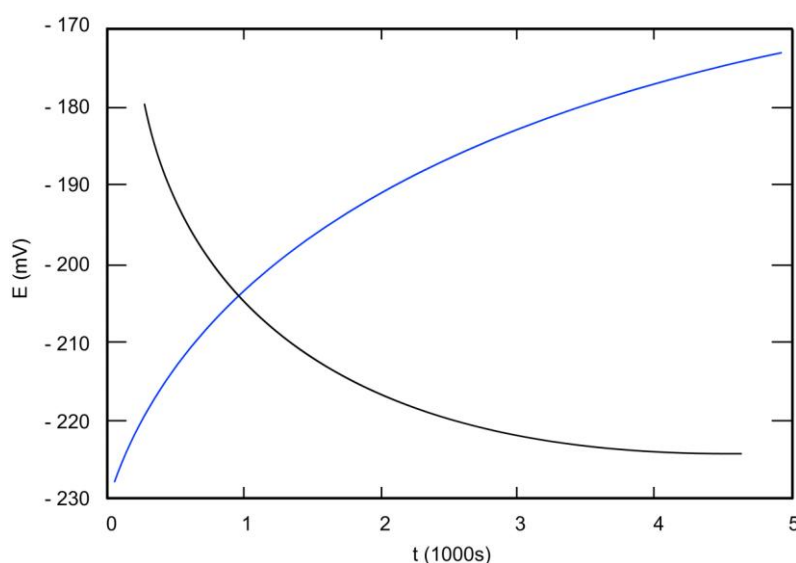
8.1.1. Određivanje korozijskog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 20, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [23].

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziiju),
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom [22].



Slika 20. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [23]

8.1.2. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednačbi (1), temeljnoj jednačbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

j_0 – gustoća struje izmjene

η - prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]

z - broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T – Termodinamička temperatura [K]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler–Volmerova jednačba poprima slijedeći oblik (2):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik (3):

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (3)$$

koja se može pisati i u slijedećem obliku (4):

$$\eta = a + b \cdot \log j - \text{Tafelova jednačba} \quad (4)$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0; \quad (5) \quad a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (6)$$

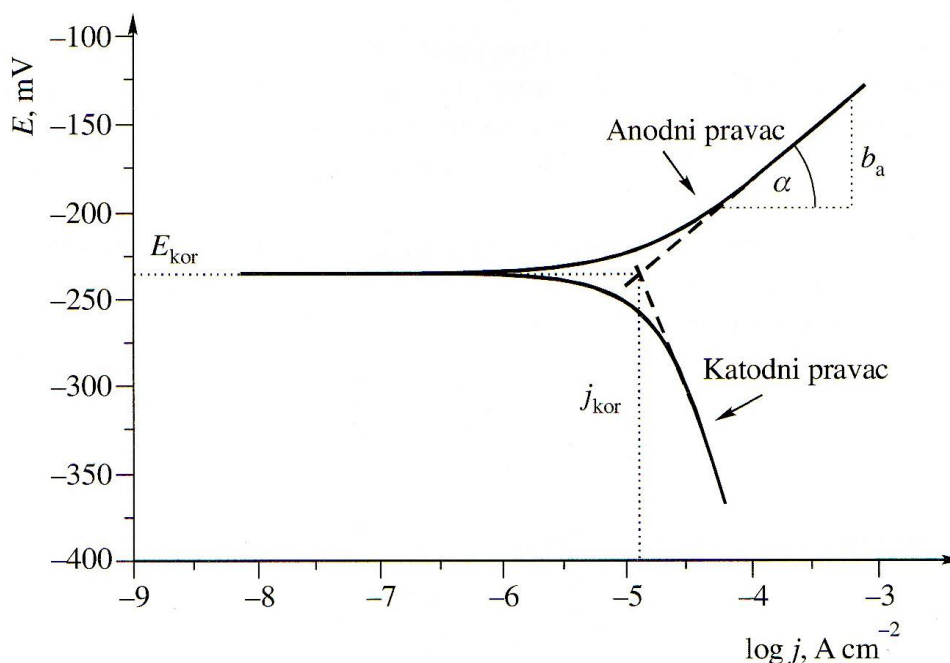
$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF}; \quad (7) \quad b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (8)$$

$$b_a - \text{nagib anodnog Tafelovog pravca} \quad (9)$$

$$b_k - \text{nagib katodnog Tafelovog pravca} \quad (10)$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{\text{kor}} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$).

Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala (slika 21).



Slika 21. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [23]

8.1.3. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primjenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se mogu i uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije, na primjer, inhibitorima.

Ekperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično, 1 mA/cm^2), a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobija kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode.

Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga E_{pit} (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu.

Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerezo odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za piting koroziju, E_{zpit} . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći piting koroziji u primjenjenoj sredini.

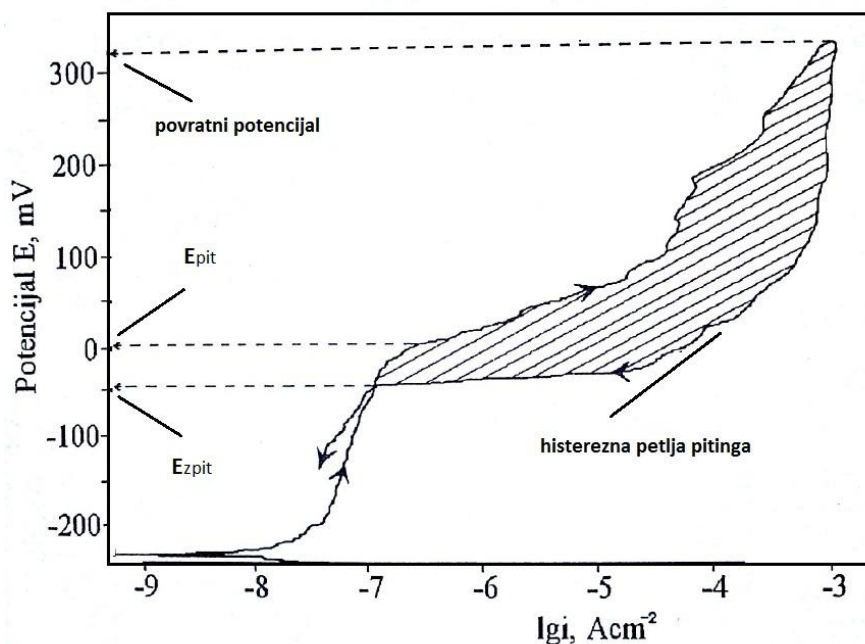
Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primjenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal (E_{zpit}), pozitivniji od potencijala pitinga (E_{pit}), tendencija ka pingu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primjenjenom elektrolitu će doći do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerezo odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost ka piting koroziji uzorka u datom elektrolitu.

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti ka piting koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni piting koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu.

Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitingovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni materijali skloni piting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica, jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak piting korozije, odnosno korozije u procjepu.

Na slici 22 prikazan je izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije, za uzorak metala sklonog pingu [29].

Iz opisa i objašnjenja metode cikličke polarizacije jasno je da tumačenje dijagrama cikličke polarizacije ima kvalitativne domete. Postoje egzaktnije metode za određivanje veličine potencijala repasivacije, ali to su mahom aparativno složenije i sporije metode [23].



Slika 22. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [23]

8.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC – tehnike)

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća **I. Epelboin** i suradnici uvode u elektrokemijska mjerenja određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC – tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Danas se EIS koristi kao praktičan alat za istraživanje korozije, poluvodiča, baterija, elektrodpozicija i elektroorganskih sinteza [22]. Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika), dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije [23].

Amplituda – visina izmjenično promjenjivog signala.

Frekvencija – broj titraja u sekundi [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$].

Fazni pomak – pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran **Ohmovim zakonom**:

$$E = IR \quad (11)$$

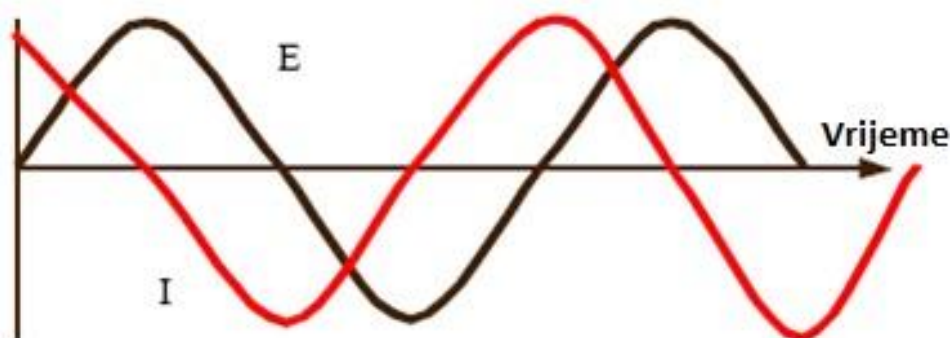
gdje je E potencijal, I struja, R otpor.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

$$E = IZ \quad (12)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala ($|\Delta E| < 10 \text{ mV}$), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja, elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana. Slika 23 prikazuje tipičnu sinusoidalnu krivulju potencijala E kroz dati krug i rezultirajuću struju I . Krivulje za E i I se razlikuju po amplitudi i po vremenu pomaknute su jedna od druge, tj. nisu u fazi.



Slika 23. Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I) [22]

Strujni sinusoidalni val se može opisati jednadžbom [22]:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (13)$$

$I(t)$ – trenutna struja

A – maksimalna amplituda

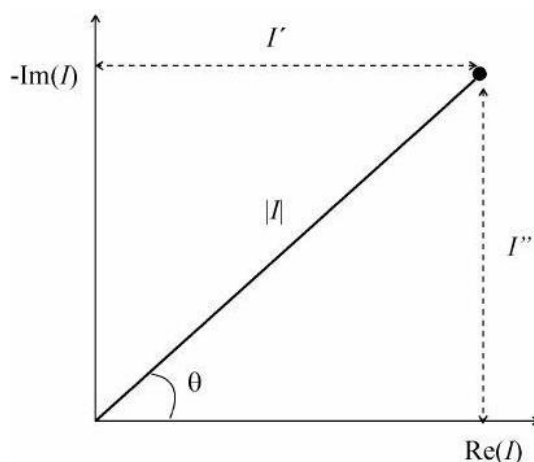
ω – frekvencija [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$] ($\omega = 2\pi f$)

f – frekvencija [Hz]

t – vrijeme

φ – fazni kut

Vektorska analiza omogućava prikladnu metodu karakterizacije AC krivulja. Ona opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor se može grafički opisati (slika 24) kao vektor definiran faznim kutom (θ) i veličinom struje (I), te osima koje su definirane kao realna (I') i imaginarna (I''). U numeričkoj analizi vektori se prikazuju kompleksnim brojevima.



Slika 24. Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama [22]

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog i strujnog vala definirana je s obzirom na referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90° van faze. AC strujni vektor se tako može definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad \text{gdje je} \quad j = \sqrt{-1} \quad (14)$$

Impedancijski vektor je moguće izračunati na način [22]:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (15)$$

pa slijedi

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \quad (16)$$

Prema slici 23 apsolutna vrijednost impedancije tj. radijus vektor je [22]:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (17)$$

a fazni kut je:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (18)$$

Osnovna teorijska prednost EIS-a jest da omogućava korištenje čistog električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije je da se teorija AC kruga može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava. Jednom kada se odabere određeni model mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnoga kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovom mehanizmu. Brzina korozije može se izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. Karakterizacija apsorpcije/desorpcije i formiranje filma na površini elektrode može se odrediti iz njihovih kapaciteta. Međutim, dobru interpretaciju podataka nije jednostavno provesti i potrebno je određeno iskustvo u mjerenjima [23].

9. ISPITIVANI MATERIJALI

1.) X2 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4404, X 2 CrNiMo 18 10, AISI 316L) austenitni je krom-nikal (Cr-Ni) čelik, legiran s molibdenom (Mo) koji povećava otpornost na koroziju. Nizak sadržaj ugljika osigurava otpornost prema interkristalnoj koroziji, jer se bez ugljika (maksimalno 0,03 %) ne mogu stvarati kromovi karbidi. Koriste se do 400 °C. Primjenjuju se u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Upotrebljava se najčešće za izradu cjevovoda, spremnika, crpka, kućišta filtera, kućišta membrana, itd.

Kemijski sastav ovog čelika je: <0,03 % C, <1,00 % Si, < 2,00 % Mn, < 0,045 % P, < 0,030 % S, 16,5-18,50 % Cr, 2,00-2,50 % Mo, 11,0-14,00 Ni [21].

2.) X2CrNiMoN22-5-3 (W.Nr. 1.4462, UNS S32205) dupleks je nehrđajući čelik visoke čvrstoće dizajniran tako da u usporedbi s standardnim nehrđajućim legurama ima poboljšanu otpornost prema svim vrstama korozije, a naročito prema rupičastoj koroziji. Vrlo je postojan u kloridnom i sulfidnom okruženju, te predstavlja vrlo uspješnu alterantivu standardnom nehrđajućem čeliku sa istim svojstvima, ali manjom čvrstoćom.

Kemijski sastav ovog čelika je: <0,03 % C, <1,00 % Si, < 2,00 % Mn, < 0,03 % P, < 0,02 % S, 22-23 % Cr, 3-3,50 % Mo, 4,50-6,50 Ni [24].

3.) X1CrNiMoN 25-25-2 (W.Nr. 1.4466, UNS S31050) austenitni je nehrđajući čelik sa malim postotkom ugljika i nečistoća. Razvijen je preventivno u svrhu borbe protiv korozije u agresivnim uvjetima, pa je tako vrlo postojan u dušičnim kiselinama. Ima izvrsnu otpornost prema interkristalnoj koroziji, te visoku otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu. Lako je zavarljiv materijal. Kod mehaničke obrade potrebno je koristiti velike brzine pošto posjeduje veliku tvrdoću.

Kemijski sastav ovog čelika je: <0,02 % C, <0,4 % Si, < 1,7 % Mn, < 0,015 % P, < 0,01 % S, 25 % Cr, 2,1 % Mo, 25 % Ni [25].

4.) Monel (W.Nr. 2.4360, UNS N04400) je trgovački naziv legure nikla i bakra, uz mali postotak željeza. Ovaj materijal vrlo je teško obrađivati; potrebni su vrlo mali posmaci i brzine. Svojstva su mu postojana u kiselinama. Vrlo je otporan prema rupičastoj i interkristalnoj koroziji. Primjenjuje se u zrakoplovnoj i brodarskoj industriji. Problem predstavlja galvanska korozija, pa je monel potrebno pažljivo ugraditi u brodski sistem, tako da nije u dodiru sa nekim drugim čelikom.

Kemijski sastav ove legure je: 67 % Ni, 31 % Cu, 2,5 % Fe, 0,3 % C, 0,024 % S [27]

5.) NiCr23Mo16Al (W.Nr. 2.4605, UNS N 06059, alloy 59) - vrlo je kemijski stabilna i visokotemperaturno otporna legura nikla, kroma i molibdena. Ima odličnu otpornost prema koroziji i visoku mehaničku čvrstoću. Superiorna je u agresivnoj kloridnoj sredini, te je otporna prema napetostnoj koroziji. Primjena joj je raznovrsna; industrija papira, dijelovi pumpa, hladnjaci, brodska oprema.

Kemijski sastav ove legure je: : <0,005 % C, 1 < % Fe, 23 % Cr, 16 % Mo, 59 % Ni, < 0,04 % Si [26].

6.) Cunifer 70/30 (W.Nr. 2.0882) je legura sastavljena od tri dominantna legirajuća elementa; bakra, nikla i željeza. Ova legura posebno je razvijena za aplikacije koje uključuju morsku vodu. Posjeduje izrazito veliku otpornost prema koroziji u cjelini, a naročito je otporna prema rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu. Jedna od posebnosti ove legure je što predstavlja „neprijateljski“ okoliš za morske biljne i životinjske organizme, što znači da ne zahtijeva periodična uklanjanja bioloških priraslica. To čini materijal izrazito pogodan za konstrukcije izmjenjivača topline na brodovima i druge konstrukcije u offshore industriji. Otpornost na koroziju u morskom okruženju proizlazi iz činjenice što legura bakar-nikal tvori tanki zaštitni film kada je u kontaktu sa morskom vodom. Ovaj film ima složenu kompoziciju, a sastoji se, između ostalog, od bakrenih oksida u kombinaciji sa niklenim oksidima, željeznim oksidima i bakrenim hidroksidima. Problem nastaje ukoliko cunifer legura nije u dodiru sa čistom morskom vodom. Tada ovaj materijal ne pruža adekvatnu zaštitu od korozije.

Kemijski sastav ove legure je: : <0,05 % C, 0,50-1,5 % Mn, < 0,03 % Pb, < 0,05 % S, 30,0-32,00 % Ni, <0.5 % Zn , 0,4-1 < % Fe, ostatak % Cu [28].

10. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika oznaka AISI 316L, AISI S32205 i AISI S31050 u umjetnoj morskoj vodi, pri sobnoj i pri temperaturi od 50 °C. Metodom kvazi – potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije v_{kor} , snimanjem $E-t$ dijagrama određen je korozijski potencijal E_{kor} , dok je snimanjem polarizacijskih krivulja određena otpornost materijala R_p . Metodom cikličke polarizacije određeno je područje pasivacije te piting potencijal E_{pit} ispitivanih čelika. Dobiveni rezultati uspoređeni su s elektrokemijskim svojstvima legura Cunifer 30 (CuNi 70/30), Monel i W.Nr.2.4605-Alloy 59.

Svi navedeni materijali uspoređeni su međusobno vizualno prije i nakon što su bili izloženi 10 % $FeCl_3$ u trajanju od 72 sata, kod ispitivanja postojanosti na rupičastu koroziju sukladno normi ASTM G 48 – 99a. Propadanje materijala uzrokovano takvom agresivnom otopinom određeno je gubitkom mase, vaganjem.

10.1. Priprema uzoraka za elektrokemijska DC ispitivanja

Uzorci za ispitivanje pripremljeni su na dimenziju Φ 16 mm. Za ispitivanje su korišteni materijali različitih fizikalnih i kemijskih karakteristika danih u tablici 2. U daljnjem tekstu uzorci će se označavati reprezentativnim brojem navedenim u istoj tablici.

Tablica 2. Fizikalna i kemijska svojstva materijala

Broj	Uzorak	Cr, %	Ni, %	Mo, %	Cu, %	Ew, g	ρ , g/cm ³
1.	Cunifer 70/30	-	30	-	70	31	8,9
2.	S32205	23	6	3	-	25,8	7,8
3.	S31050	25	25	2.1	-	25,7	7,9
4.	Monel	-	67	-	31	30,1	8,8
5.	2.4605	23	59	16		27	8,6
6.	316L	18	13	2	-	26,4	8

Gdje je:

Ew – ekvivalentna masa, g

ρ – gustoća, g/cm³

Cr – maseni udio kroma, %

Ni – maseni udio nikla, %

Mo – maseni udio molibdena, %

Cu – maseni udio bakra, %

Svi uzorci brušeni su brusnim papirima postepeno različitim granulacijama sa završnom kvalitetom obrade N6, dakle maksimalno odstupanje od profila iznosi $R_{\text{maks}} = 2,5 \mu\text{m}$.

10.2. Elektrokemijska DC ispitivanja

Elektrokemijska korozijska DC ispitivanja provedena su sukladno normi ASTM G5-94 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala $+0,242 \text{ V}$ prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Određeni su parametri opće korozije: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoća korozijske struje (j_{kor}), brzina korozije (v_{kor}), polarizacijski otpor (R_p), piting potencijal (E_{pit}) i zaštitni piting potencijal (E_{zpit}).

Korozijski potencijal E_{kor} određen je mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 2400 s. Konačna izmjerena vrijednost je uzeta kao korozijski potencijal. Korozijski potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga E_{ok} , jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren, tj. na radnoj elektrodi se ne odvija elektrokemijska reakcija.

Primjenom vanjskog izvora, radna elektroda se polarizira na potencijal $\pm 250 \text{ mV}$ u odnosu na korozijski potencijal te se mjeri struja odziva. Mjerenjima se dobiva Tafelov dijagram koji prikazuje ovisnost struje u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu.

Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne ($+250 \text{ mV}$ u odnosu na E_{kor}) i katodne (-250 mV u odnosu na E_{kor}) krivulje polarizacije i korozijskog potencijala E_{kor} dobije se logaritam gustoće korozijske struje j_{kor} . Polarizacijski otpor materijala R_p je određen iz Tafelovog dijagrama za područje polarizacije $\pm 20 \text{ mV}$ u odnosu na korozijski potencijal.

Brzina korozije v_{kor} određena je iz Tafelovog dijagrama, sukladno normi ASTM G5-94, prema formuli:

$$v_{\text{kor}} = \frac{0.13 \cdot j_{\text{kor}} \cdot E_w}{\rho} \quad (19)$$

gdje je:

ρ – gustoća, g/cm^3

j_{kor} – gustoća korozijske struje, $\mu\text{A/cm}^2$

E_w – ekvivalentna masa ispitivanog uzorka, g

Na slici 25 je prikazana je oprema za ispitivanja istosmjernom strujom DC (Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, radna elektroda, referentna elektroda, te ispitivani uzorak, svi uronjeni u otopinu NaCl, računalo/program SoftCorr III).



Slika 25. Oprema za DC ispitivanja

Ispitivanja svih uzoraka provedena su pri sobnoj temperaturi i pri temperaturi od $(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$ u 3,5 postotnoj otopini NaCl uz miješanje otopine brzinom od $200 ^\circ/\text{min}$.

Na slici 26 lijevo dan je prikaz elektrokemijske ćelije u kojoj su provedena ispitivanja, dok je desno prikazan detalj ćelije sa naglaskom na sustav radna elektroda/ispitivani uzorak u nosaču.



Slika 26. Ispitna ćelija (lijevo), radna elektroda/ispitivani uzorak u nosaču (desno)

Izmjerene vrijednosti DC ispitivanja su:

E_{kor} - korozijski potencijal određen prema referentnoj kalomel zasićenoj elektrodi (ZKE, engl. Saturated Calomel Electrode) poznatog potencijala od +0,242 V

j_{kor} - gustoća korozijske struje

b_a i b_c - nagib anodnog i katodnog Tafelovog pravca

v_{kor} - brzina korozije

R_p - polarizacijski otpor

E_{pit} - piting potencijal

E_{zpit} - potencijal repasivacije (zaštitni potencijal za piting koroziju)

10.2.1. Elektrokemijska ispitivanja uzorka Cunifer

Ispitivanja su provedena u 3,5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak 1 = Cunifer 70/30 (W.Nr. 2.0882)
- temperature elektrolita: $T = 22 \pm 2$ °C, $T = 50 \pm 2$ °C
- simulacija uvjeta strujanja (miješanje otopine intenzitetom od 200 °/min)

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati DC ispitivanja za uzorak Cunifer

T [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{kor} [mm/god]	R_p [kΩcm ²]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
22± 2	-194	11310	0,104	0,170	0,128	2,820	-50	-60
50± 2	-207	26120	0,130	0,192	0,297	1,310	-60	-70

10.2.2. Elektrokemijska ispitivanja uzorka S32205

Ispitivanja su provedena u 3,5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak 2 = S 32205 (W.Nr. 1.4462)
- temperature elektrolita: $T = 22 \pm 2$ °C, $T = 50 \pm 2$ °C
- simulacija uvjeta strujanja (miješanje otopine intenzitetom od 200 °/min)

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati DC ispitivanja za uzorak S32205

T [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{kor} [mm/god]	R_p [kΩcm ²]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
22± 2	-101	401	0,229	0,113	0,0043	64,31	320	110
50± 2	-75	325	0,240	0,106	0,0035	47,71	250	-80

10.2.3. Elektrokemijska ispitivanja uzorka S31050

Ispitivanja su provedena u 3,5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak 3 = S 31050 (W.Nr. 1.4466)
- temperature elektrolita: $T = 22 \pm 2$ °C, $T = 50 \pm 2$ °C
- simulacija uvjeta strujanja (miješanje otopine intenzitetom od 200 °/min)

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati DC ispitivanja za uzorak S31050

T [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{kor} [mm/god]	R_p [kΩcm ²]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
22± 2	-132	256	0,240	0,094	0,0027	40,97	390	-10
50± 2	-90	432	0,233	0,092	0,0046	31,63	280	-90

10.2.4. Elektrokemijska ispitivanja uzorka Monel

Ispitivanja su provedena u 3,5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak 4 = Monel (W.Nr. 2.4360)
- temperature elektrolita: $T = 22 \pm 2$ °C, $T = 50 \pm 2$ °C
- simulacija uvjeta strujanja (miješanje otopine intenzitetom od 200 °/min)

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Rezultati DC ispitivanja za uzorak Monel

T [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{kor} [mm/god]	R_p [kΩcm ²]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
22± 2	-204	1621	0,220	0,101	0,0181	13,43	-20	-150
50± 2	-240	1664	0,224	0,068	0,0186	11,83	-40	-160

10.2.5. Elektrokemijska ispitivanja uzorka 2.4605

Ispitivanja su provedena u 3,5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak 5 = W.Nr. 2.4605
- temperature elektrolita: $T = 22 \pm 2$ °C, $T = 50 \pm 2$ °C
- simulacija uvjeta strujanja (miješanje otopine intenzitetom od 200 °/min)

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Rezultati DC ispitivanja za uzorak 2.4605

T [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{kor} [mm/god]	R_p [kΩcm ²]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
22± 2	-220	552	0,234	0,241	0,0056	67,91	650	220
50± 2	-220	226	0,234	0,171	0,0023	131,3	550	-30

10.2.6. Elektrokemijska ispitivanja uzorka 316L

Ispitivanja su provedena u 3,5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak 6 = 316L (W.Nr. 1.4404)
- temperature elektrolita: $T = 22 \pm 2$ °C, $T = 50 \pm 2$ °C
- simulacija uvjeta strujanja (miješanje otopine intenzitetom od 200 °/min)

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Rezultati DC ispitivanja za uzorak 316L

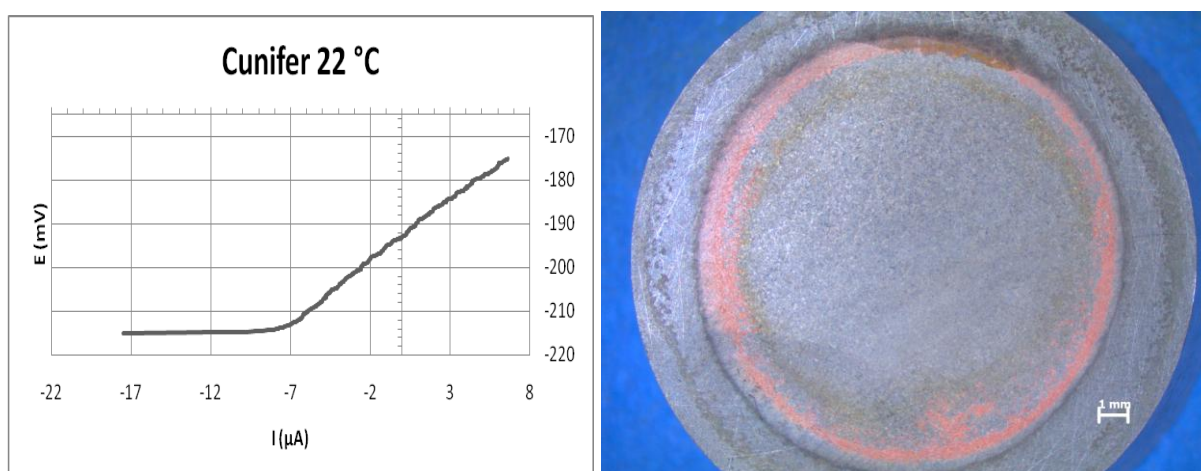
T [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{kor} [mm/god]	R_p [kΩcm ²]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
22±2	-155	175	0,171	0,140	0,0019	35,23	290	-230
50±2	-132	239	0,233	0,075	0,0025	73,25	250	-

10.3. Analiza rezultata elektrokemijskih DC ispitivanja

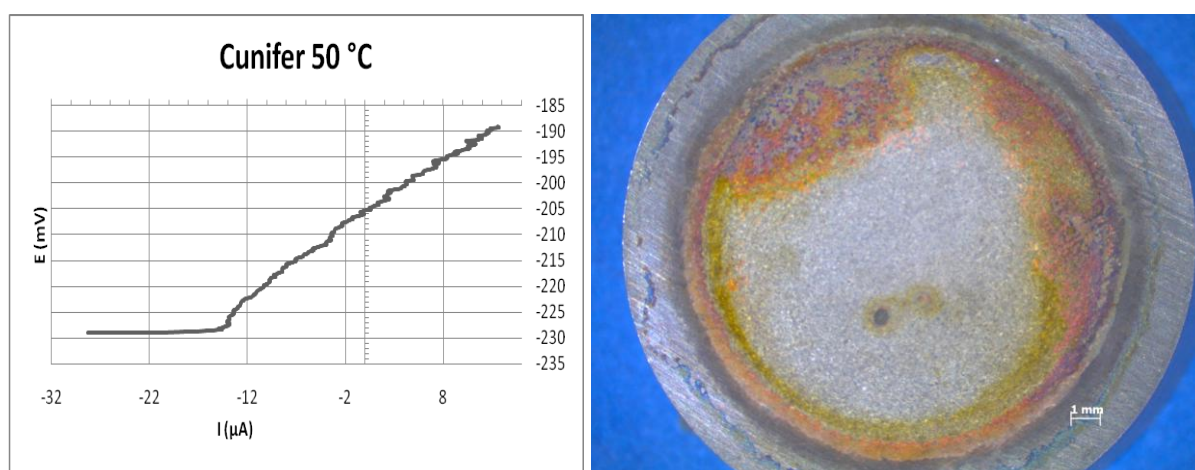
Rezultati ispitivanja kod svih uzoraka (osim kod uzorka 5) ukazuju na znatno veću postojanost i otpornost materijala kod sobnih temperatura nego kod temperatura od 50 °C. Prilikom ispitivanja određeno je ponašanje korozijskog potencijala u otvorenom krugu, snimljeni su tafelovi dijagrami te dijagrami linearne polarizacije, odnosno dijagrami polarizacijskog otpora, te finalno dijagrami cikličke polarizacije. Na svakom uzorku mikroskopom je snimljeno stanje površine zasebno nakon kvazi – potenciostatske polarizacije, te nakon cikličke polarizacije.

Uzorak 1

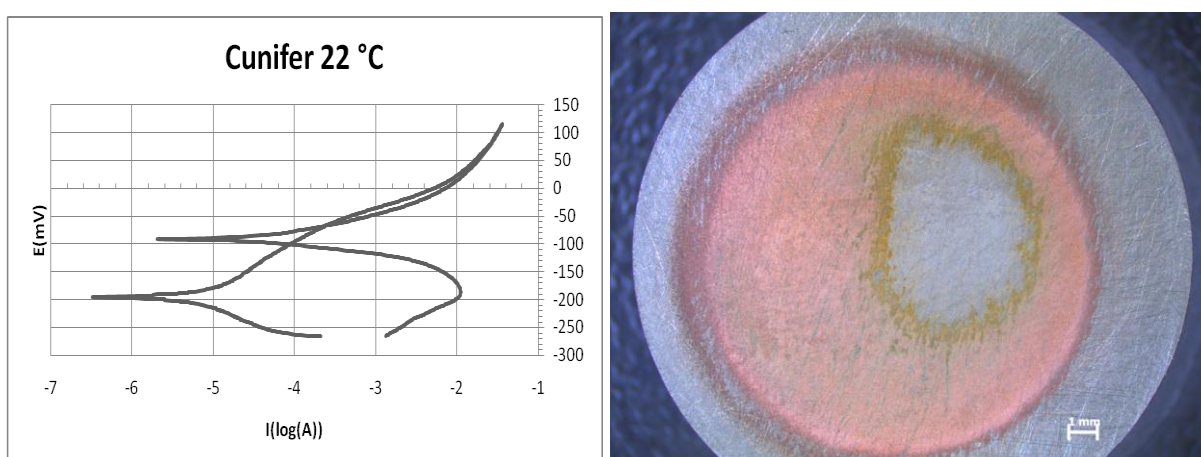
Kod uzorka Cunifer korozijski potencijal, ovisno o vremenu, mijenjao se od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijim. Pri temperaturi od 22±2 °C stabilizacija E_{ok} postignuta je nakon 12 minuta, dok je pri temperaturi od 50±2 °C stabilizacija E_{ok} postignuta nakon 26 minuta. Polarizacijski otpor pri sobnoj temperaturi je 2,820 kΩcm², što se smatra dobrim, dok je pri povišenoj temperaturi manji od 1,500 kΩcm² što se smatra nedovoljnim, prema literaturnim podacima [29], tj. brzina korozije u tom slučaju je prevelika. Gustoća korozijske struje s povišenjem temperature raste; u ovom slučaju gotovo dvostruko, što je pokazatelj slabih zaštitnih svojstava. Iz dijagrama cikličkih polarizacija (slika 29 lijevo i slika 30 lijevo) vidljivo je da uzorak ne pokazuje sklonost rupičastoj koroziji niti koroziji u procjepu. Uzorak je sklon selektivnoj koroziji zbog razlike potencijala nikla (-0,22 V) i bakra (+0,33 V) u odnosu na vodik. Slike 27, 28, 29 i 30 (desno) pokazuju površine uzorka nakon kvazi – potenciostatske polarizacije i cikličke polarizacije gdje se jasno može uočiti otapanje nikla koje je znatno izraženije na većoj temperaturi. Slike 27 i 28 (lijevo) prikazuju dijagrame polarizacijskog otpora pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi.



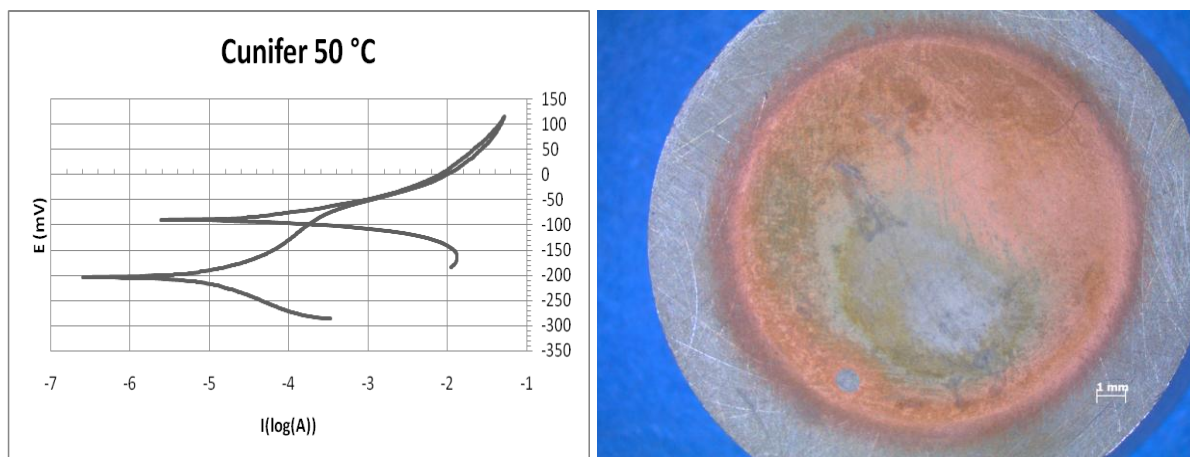
Slika 27. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 1



Slika 28. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 1



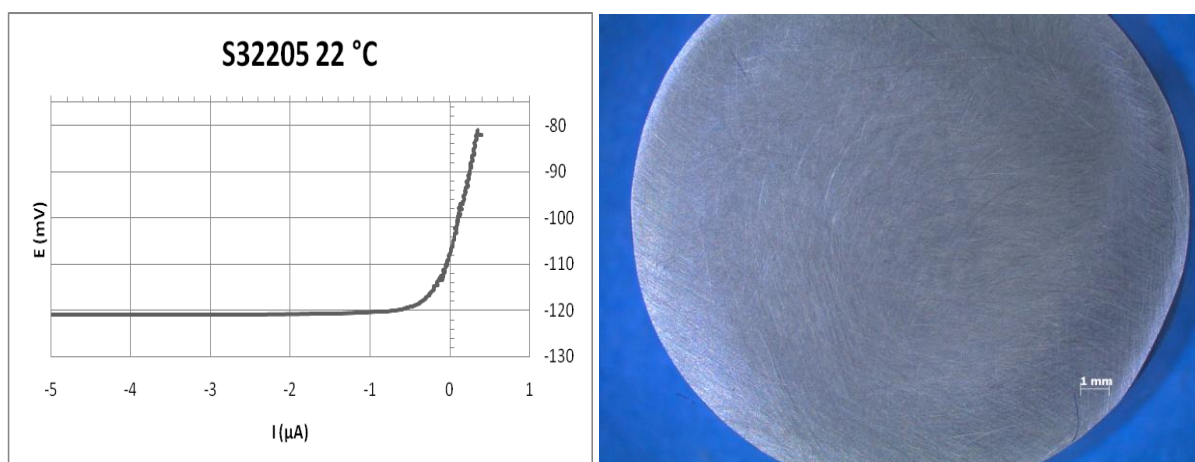
Slika 29. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 1



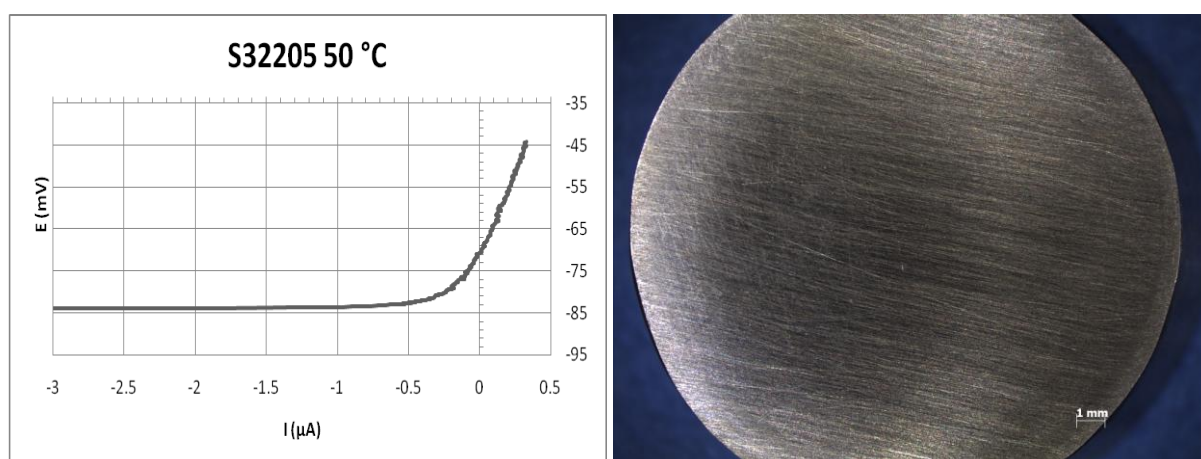
Slika 30. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm 2$ °C uzorka 1

Uzorak 2

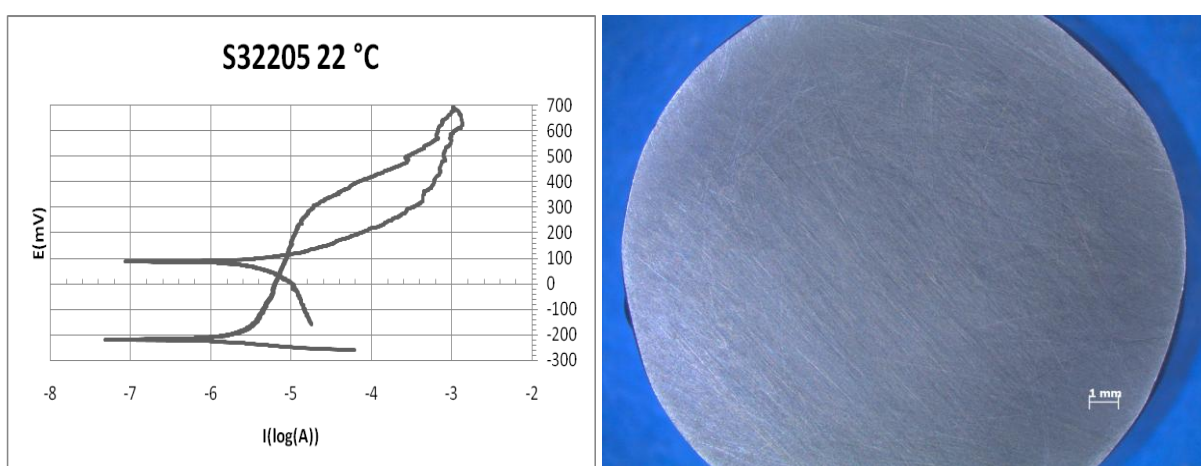
Korozijski potencijal uzorka S32205, ovisno o vremenu, pri sobnoj i pri temperaturi od 50 ± 2 °C, mijenja se od negativnijih vrijednosti prema pozitivnijim vrijednostima, što znači da taj materijal ima tendenciju stvaranju zaštitnog pasivnog filma. Polarizacijski otpori izrazito su veliki; porastom temperature smanjuju se za trećinu početne vrijednosti, ali su još uvijek drastični i ukazuju na malu brzinu korozije. Zanimljivo, vidljiv je lagani pad gustoće korozijske struje pri povišenoj temperaturi što daje za pravo tvrditi da ovaj materijal gotovo da i ne gubi zaštitna svojstva pri 50 °C. Dijagrami cikličkih polarizacija (slika 33 i slika 34, lijevo) pokazuju da je uzorak pri povišenoj temperaturi skloniji rupičastoj koroziji. Očito je da je histerezna površina pitinga veća pri temperaturi ispitivanja od 50 ± 2 °C. Iz slika površina uzorka nakon ispitivanja (31, 32, 33 i 34) vidljivo je da nema iniciranih pitova. Slike 31 i 32 (lijevo) prikazuju dijagrame polarizacijskog otpora pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi.



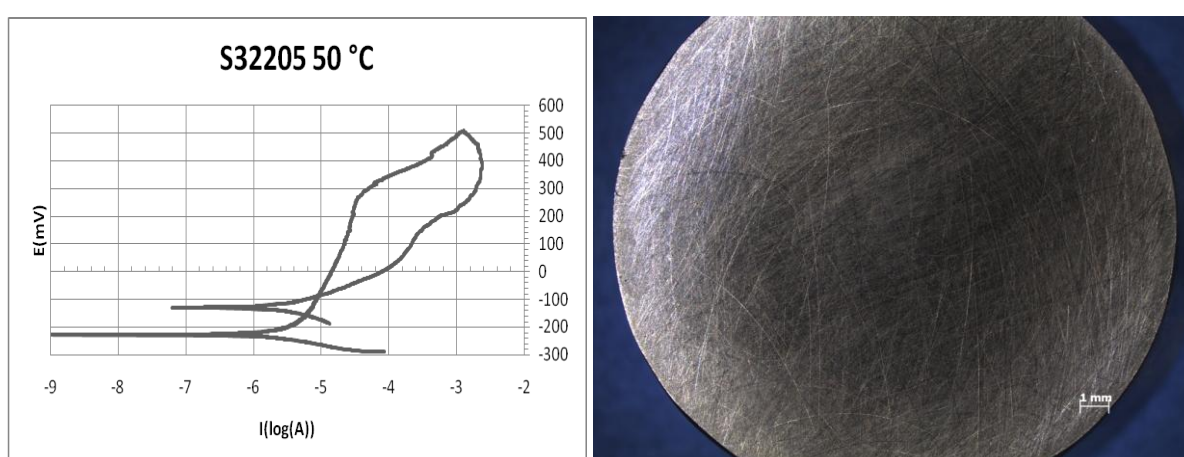
Slika 31. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm 2$ °C uzorka 2



Slika 32. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 2



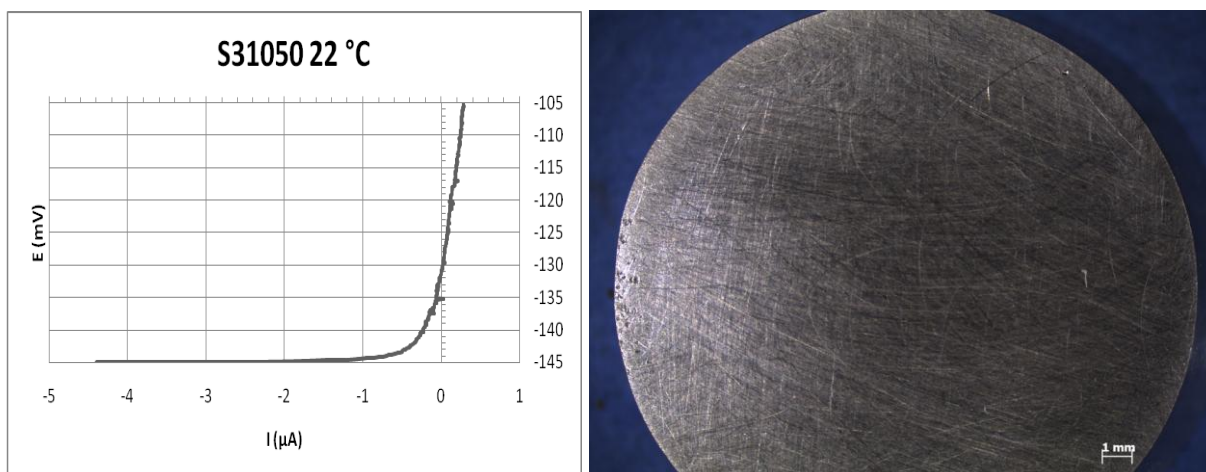
Slika 33. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 2



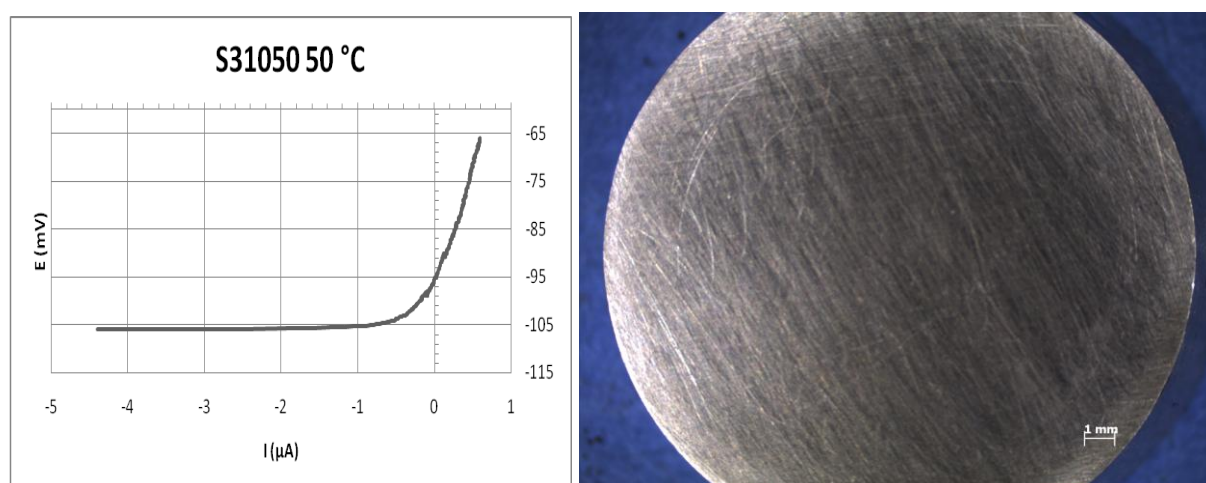
Slika 34. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 2

Uzorak 3

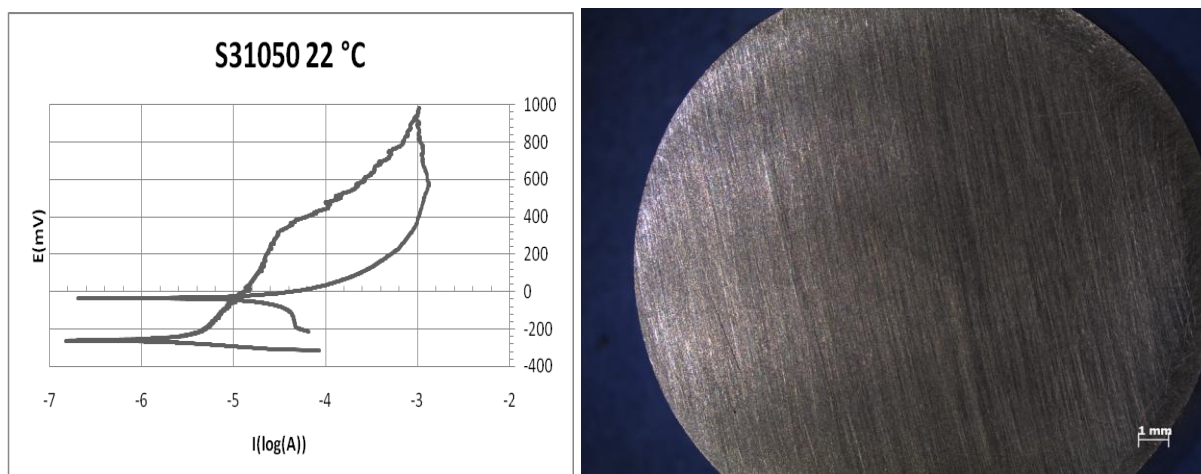
Uzorak S31050 sličnih je svojstava kao i uzorak S32205; posjeduje tendenciju prema stvaranju zaštitnog pasivnog filma, što se detektira kroz promjenu korozijskog potencijala od negativnije vrijednosti prema pozitivnijoj, u ovisnosti o vremenu, pri ispitivanim temperaturama. Velika vrijednost polarizacijskog otpora, gdje on ne opada mnogo porastom temperature, daje do znanja da je brzina korozije mala. Razumno, gustoća korozijske struje raste porastom temperature, što se očitava i brzinom korozije koja je pri 50 ± 2 °C dvostruko veća nego pri sobnoj temperaturi. Iz dijagrama cikličkih polarizacija (slika 37 i 38) vidljivo je da S31050 nema sklonost pitingu. Iz slika površina uzorka nakon ispitivanja (35, 36, 37 i 38) vidljivo je da ovaj materijal također nema iniciranih pitova. Prikaz dijagrama polarizacijskih otpora dan je na slikama 35 i 36.



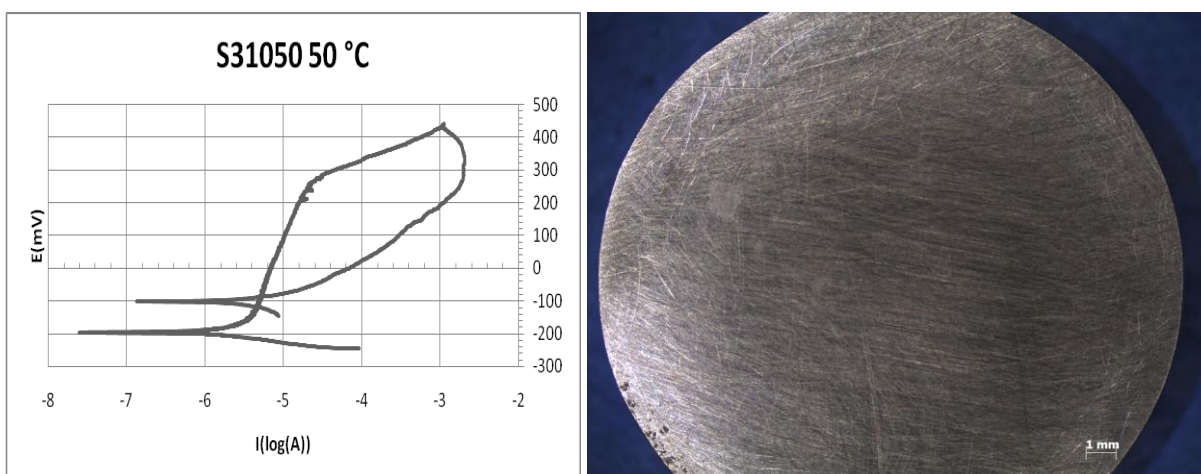
Slika 35. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22 \pm 2$ °C uzorka 3



Slika 36. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50 \pm 2$ °C uzorka 3



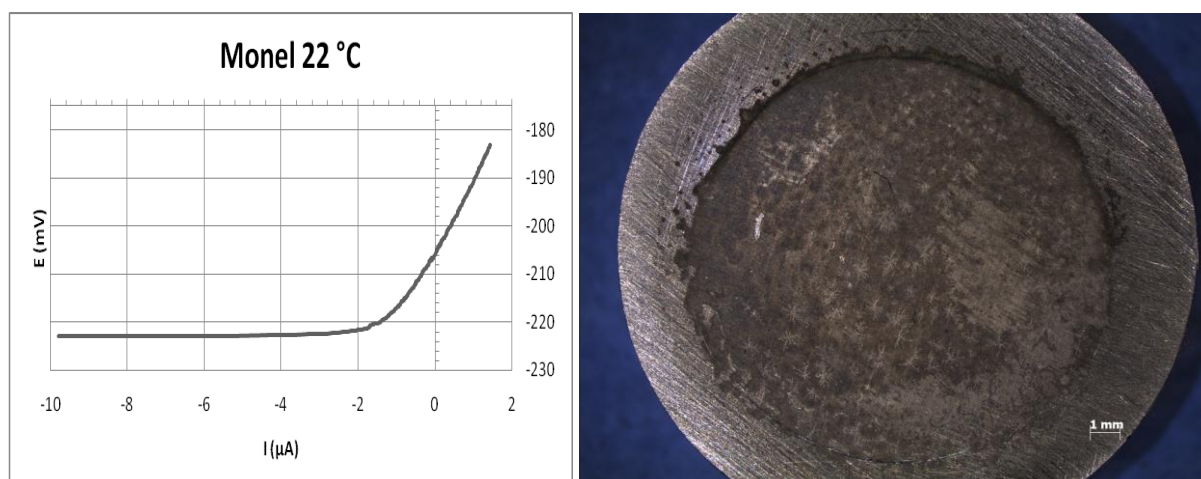
Slika 37. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm 2$ °C uzorka 3



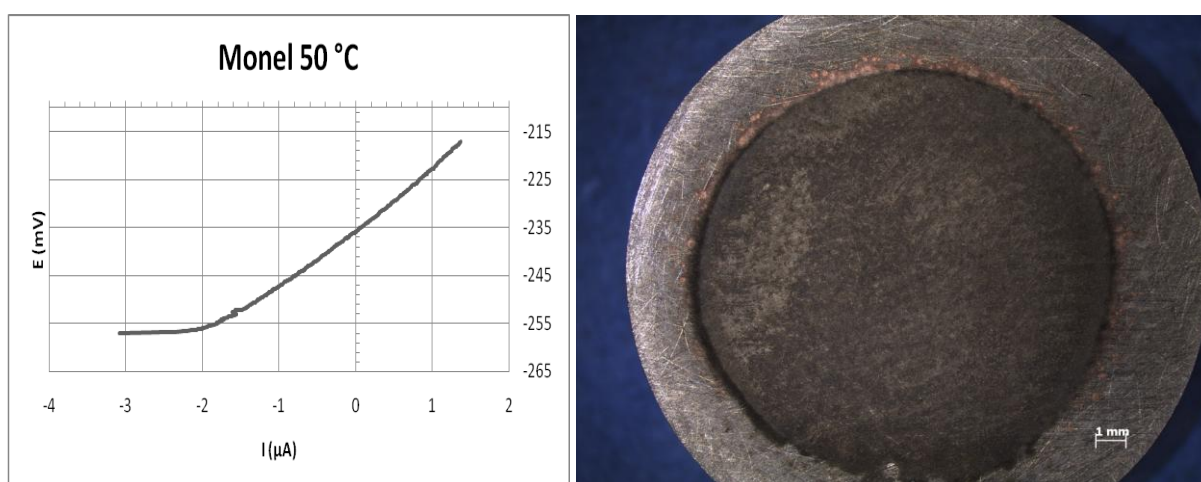
Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm 2$ °C uzorka 3

Uzorak 4

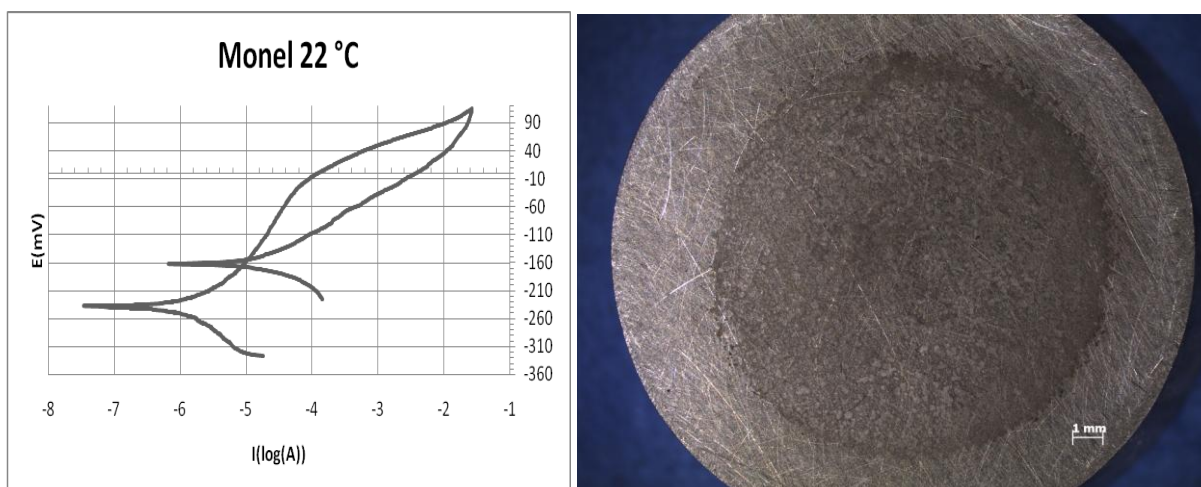
Kod uzorka Monel bilježimo promjenu vrijednosti korozijskog potencijala od negativnije prema pozitivnijoj, u ovisnosti o vremenu, pri temperaturama ispitivanja. Polarizacijski otpor zadovoljavajući je i pri sobnoj i pri temperaturi od 50 ± 2 °C (lit. [29]), iako mu se vrijednost smanjuje porastom temperature. Gustoća korozijske struje, odnosno brzina korozije ne mijenja se znatno pri višoj temperaturi u odnosu na sobnu. Ovaj uzorak ne pokazuje sklonost rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu, što je vidljivo iz dijagrama cikličke polarizacije (slika 41 i 42). Veća je mogućnost pojave selektivne korozije, kao i kod Cunifera, zbog međusobne razlike potencijala nikla i bakra. Iz slika 39, 40, 41 i 42 (desno), koje prikazuju površine uzorka nakon kvazi – potenciostatske polarizacije i cikličke polarizacije, jasno se može uočiti otapanje nikla, koje je izraženije pri većoj temperaturi. Slike 39 i 40 (lijevo) prikazuju dijagrame polarizacijskog otpora pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi.



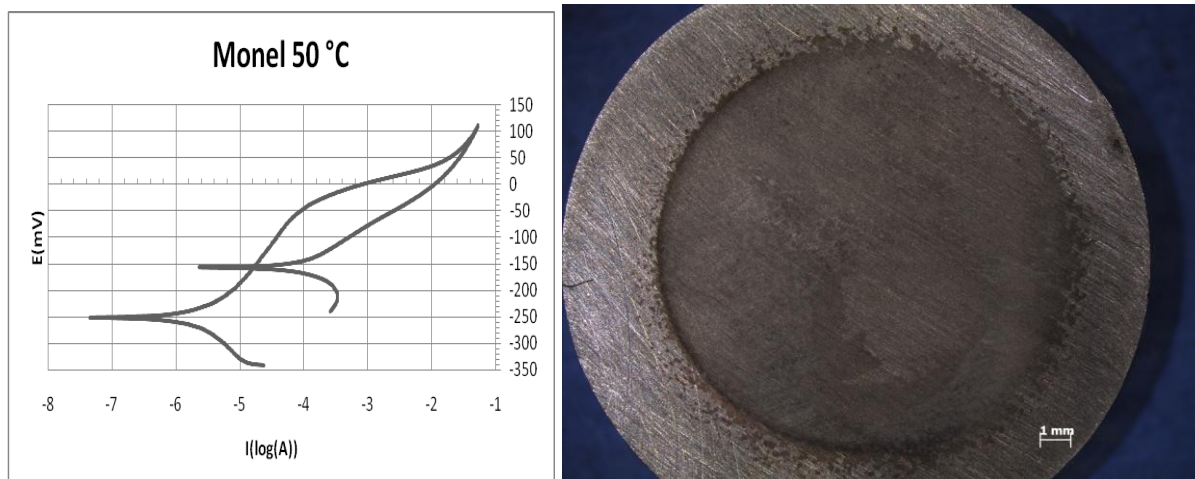
Slika 39. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 4



Slika 40. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 4



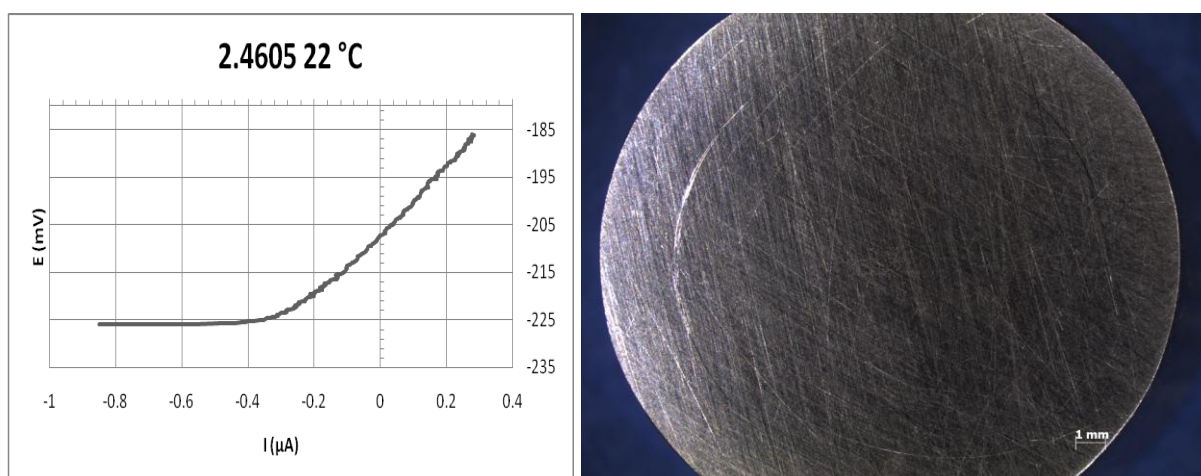
Slika 41. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 4



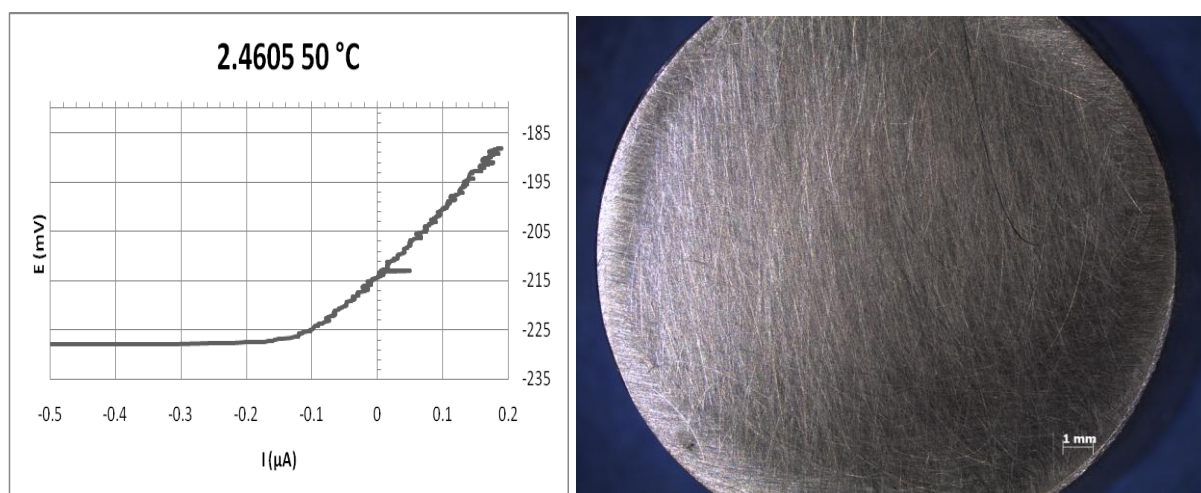
Slika 42. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm 2$ °C uzorka 4

Uzorak 5

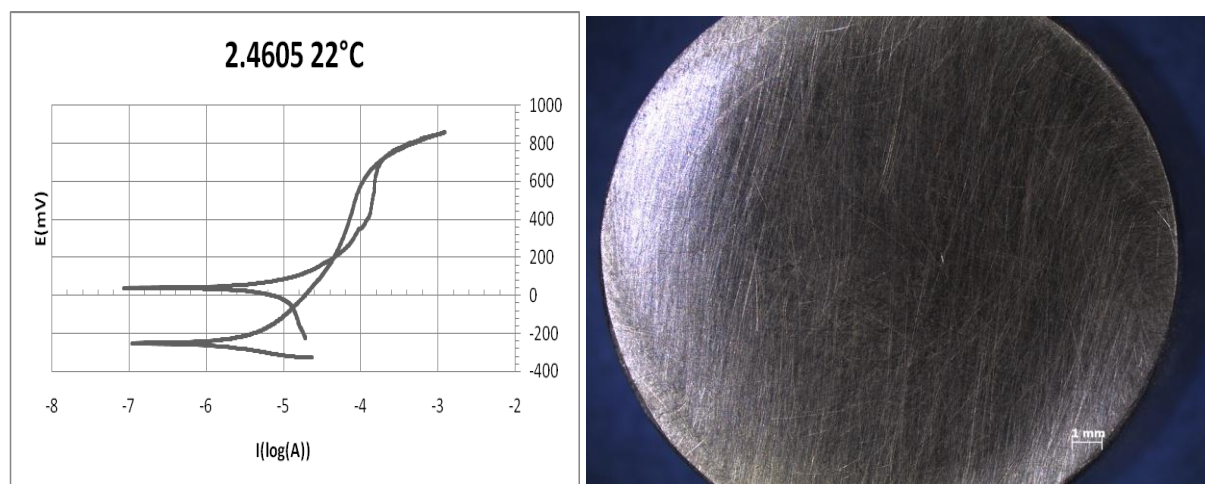
Uzorak 2.4605 ima izrazito veliku tendenciju stvaranja pasivnog zaštitnog filma, što se uočava kroz pozitivnu promjenu vrijednosti korozijskog potencijala, u ovisnosti o vremenu, pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi. Posebnost ovog materijala je što mu je polarizacijski otpor pri povišenoj temperaturi znatno veći nego pri sobnoj. Gustoća korozijske struje, odnosno brzina korozije smanjila se upola pri 50 °C, iz čega zaključujemo kako ovaj materijal ima bolja zaštitna svojstva pri povišenim temperaturama. Dijagrami cikličkih polarizacija (slike 45 i 46, lijevo) ukazuju na izrazito malu sklonost rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu. Iz ovih dijagrama očito je kako se uzorak na 50 °C ponaša kao plemeniti metal. Iz makrostrukturnih slika površina nakon ispitivanja (43, 44, 45 i 46, desno) vidljivo je da nema iniciranih pitova. Slike 43 i 44 (lijevo) prikazuju dijagrame polarizacijskog otpora pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi.



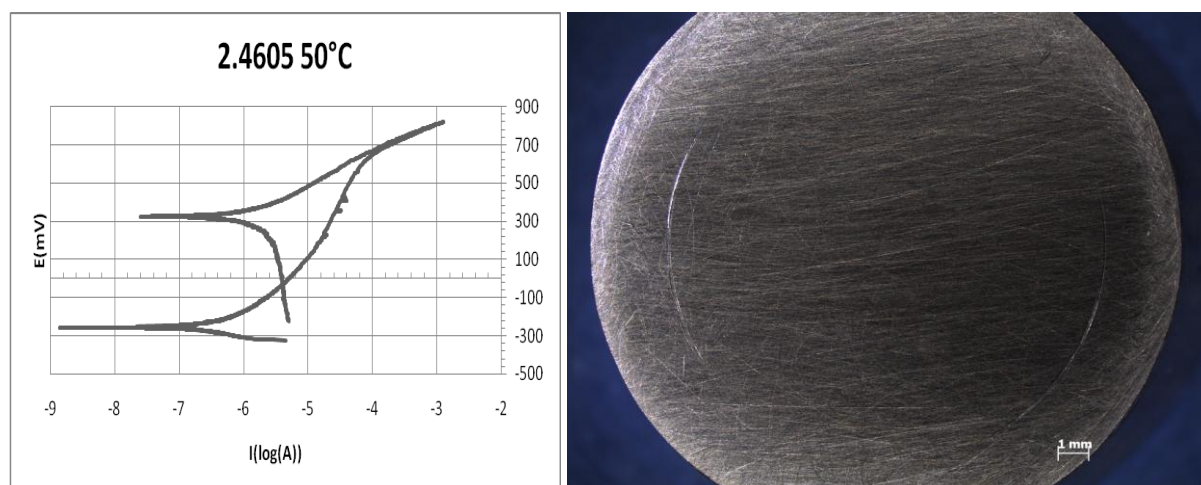
Slika 43. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm 2$ °C uzorka 5



Slika 44. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 5



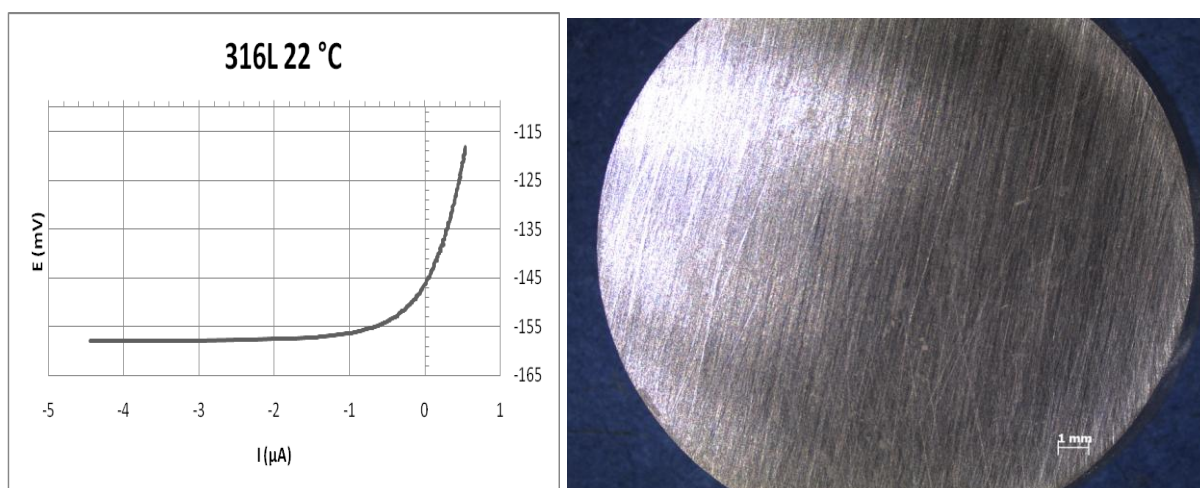
Slika 45. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 5



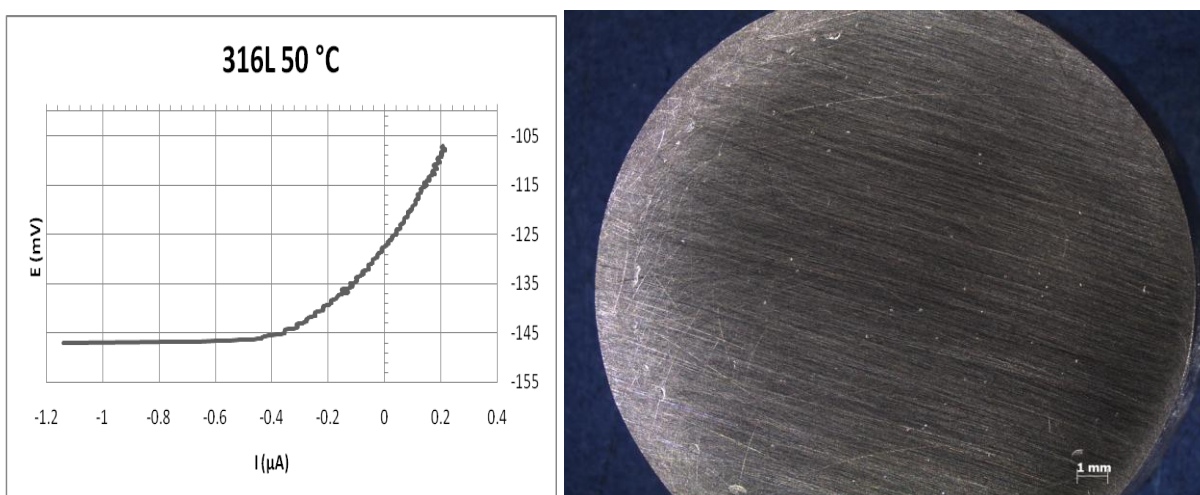
Slika 46. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 5

Uzorak 6

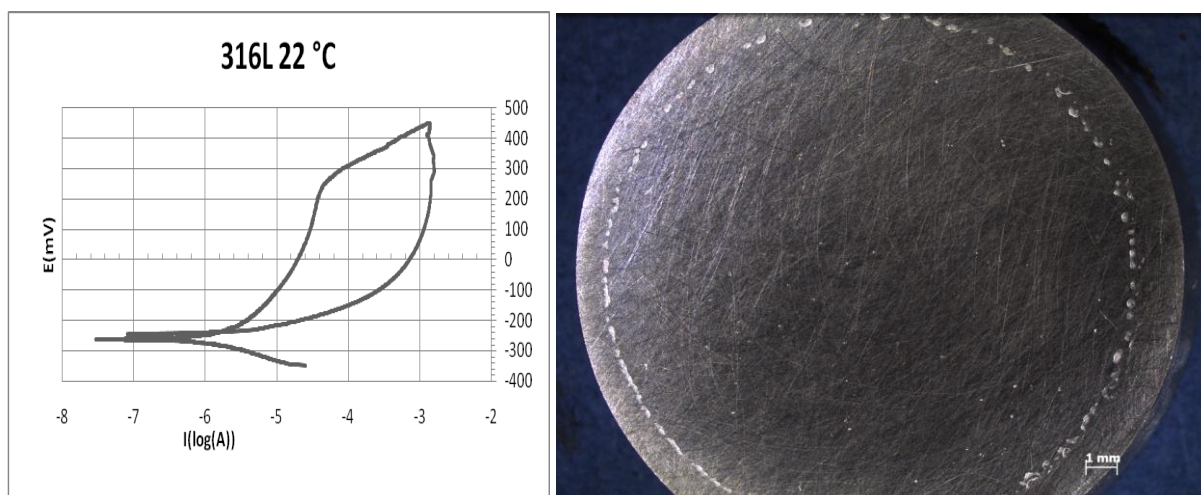
Korozijski potencijal uzorka 316L, ovisno o vremenu, mijenja se od negativnijih vrijednosti prema pozitivnijim, pri sobnoj i pri temperaturi od 50 °C, što znači da taj materijal ima tendenciju prema stvaranju zaštitnog pasivnog filma. Polarizacijski otpor porastom temperature od sobne do 50 °C smanjio se više od dvostruko. Gustoća korozijske struje veća je pri povišenoj temperaturi, a time i brzina korozije. Iz dijagrama cikličkih polarizacija (slike 49 i 50, lijevo) očitava se velika sklonost rupičastoj koroziji, koja je izrazita pri temperaturi od 50 °C. Iz makrostrukturnalnih slika površina nakon ispitivanja (47, 48, 49 i 50, desno) vidljivi su inicirani pitovi koji su izraženiji pri višoj temperaturi. Slike 47 i 48 (lijevo) prikazuju dijagrame polarizacijskog otpora za sobnu i za povišenu temperaturu.



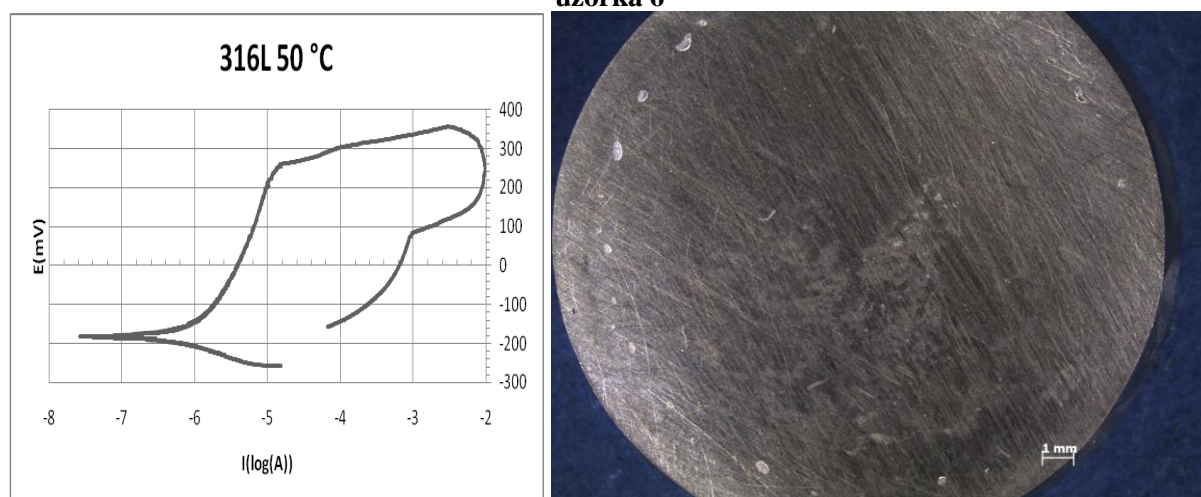
Slika 47. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm2$ °C uzorka 6



Slika 48. Dijagram polarizacijskog otpora i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm2$ °C uzorka 6



Slika 49. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=22\pm 2$ °C uzorka 6

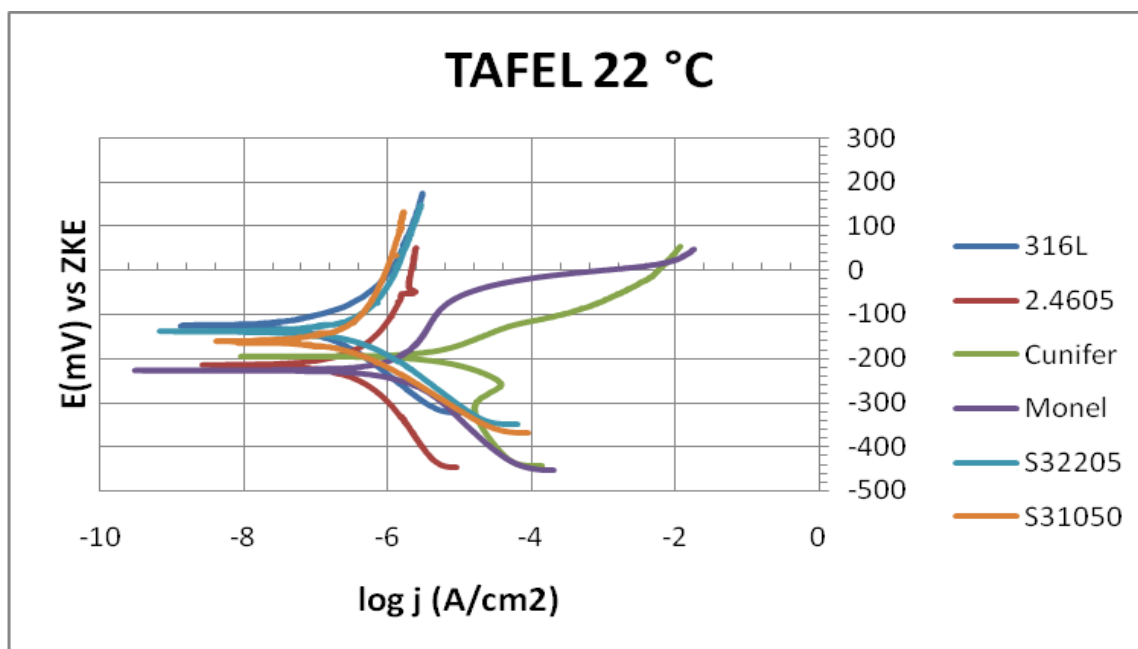


Slika 50. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja pri $T=50\pm 2$ °C uzorka 6

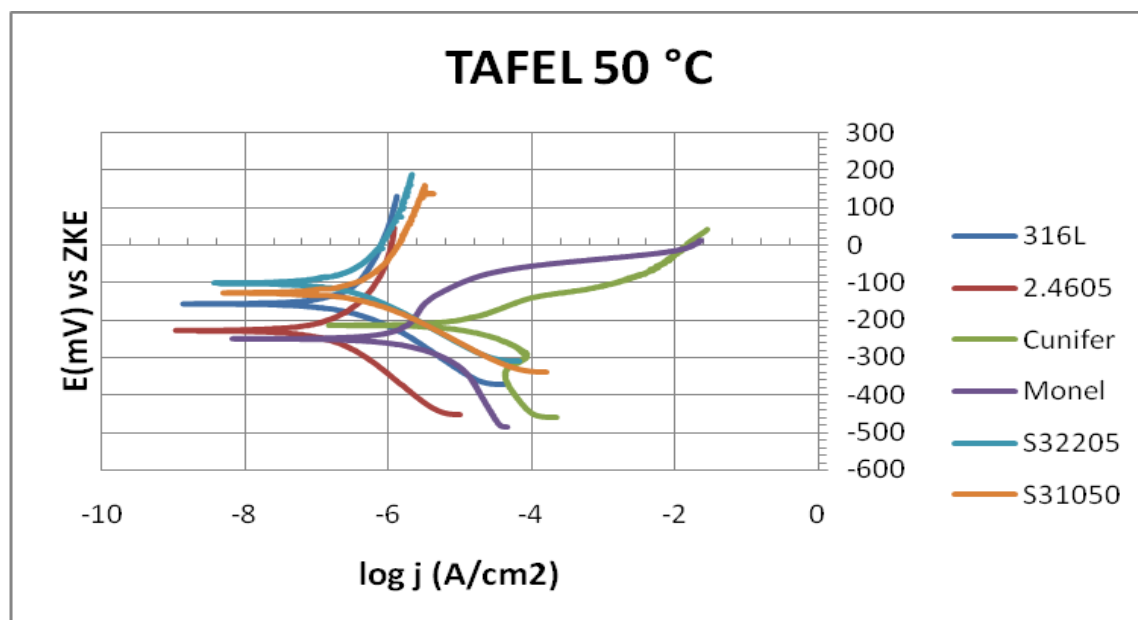
Međusobna usporedba uzoraka

Usporedbom rezultata svih uzoraka dolazimo do sljedećih zaključaka; najmanja gustoća korozijske struje, odnosno brzina korozije, izmjerena je kod uzorka 2.4605. Isti uzorak pokazao se i kao najbolja opcija gledano sa stajališta otpornosti protiv rupičaste korozije i korozije u procjepu, pri povišenoj temperaturi. Uzorci S32205 i S31050 pokazuju vrlo slična zaštitna svojstva, te su sa gledišta brzine korozije i sklonosti rupičastoj koroziji smješteni odmah iza uzorka 2.4605 na ljestvici materijala najbolji prema najlošijem. Uzorak Monel nije sklon rupičastoj koroziji, ali je podložan selektivnoj; po gustoći korozijske struje, na istoj ljestvici, smješten je na četvrtom mjestu. Uzorak 316L i Cunifer pokazali su se kao najlošija opcija u ispitivanim agresivnim uvjetima.

316L izrazito je podložen rupičastoj koroziji, dok Cunifer ima daleko najveću gustoću korozijske struje, odnosno brzinu korozije. Slika 51 i slika 52 prikazuju polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri sobnoj temperaturi, odnosno pri temperaturi od 50 °C .



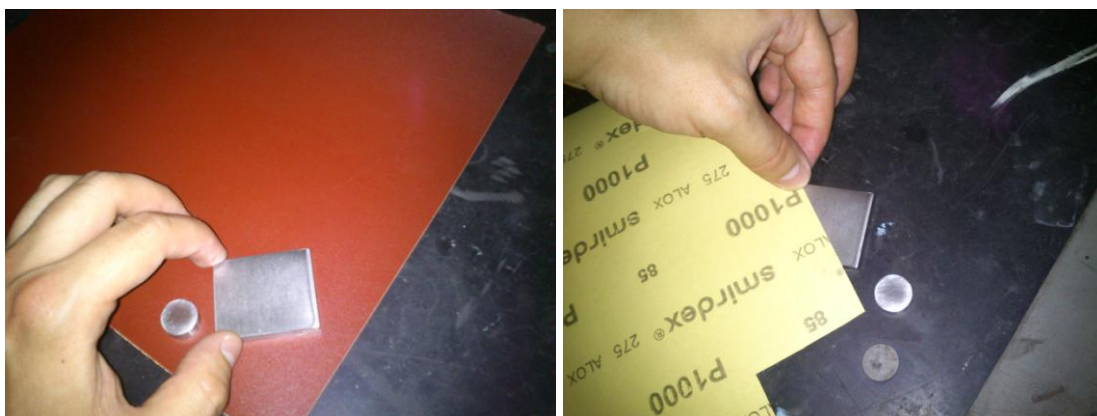
Slika 51. Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri sobnoj temperaturi



Slika 52. Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi od 50±2 °C

10.4. Priprema uzoraka za ispitivanja postupkom uranjanja

Za ispitivanje su korišteni materijali različitih fizikalnih i kemijskih karakteristika danih u tablici 2. Iz svakog materijala izrezani su uzorci, pravokutne pločice sličnih dimenzija, a isti su i brušeni brusnim papirima postepeno različitim granulacijama sa završnom kvalitetom obrade N6, dakle sa maksimalnim odstupanjem od profila $R_{\text{maks}} = 2,5 \mu\text{m}$. Svakom uzorku precizno je određena masa prije uranjanja u agresivnu otopinu, vaganjem. Slike 53 i 54 prikazuju postupak brušenja uzoraka, odnosno vaganje uzoraka, dok su rezultati vaganja dani u tablici 9.



Slika 53. Postupak brušenja uzoraka



Slika 54. Vaganje uzoraka

10.5. Ispitivanja u 10% otopini FeCl_3

Ispitivanja u agresivnoj sredini provedena su sukladno normama ASTM G 46 – 94 i ASTM G 48 – 99a, uranjanjem uzoraka u 10 % otopinu FeCl_3 u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu [30, 31].

Iz svakog materijala pripremljena su dva uzorka, od kojih je jedan ispitivan pri sobnoj, a drugi pri temperaturi od 50 °C. Uzorci su odmašćeni, te pažljivo uronjeni u agresivnu otopinu kao što je to prikazano na slici 55.



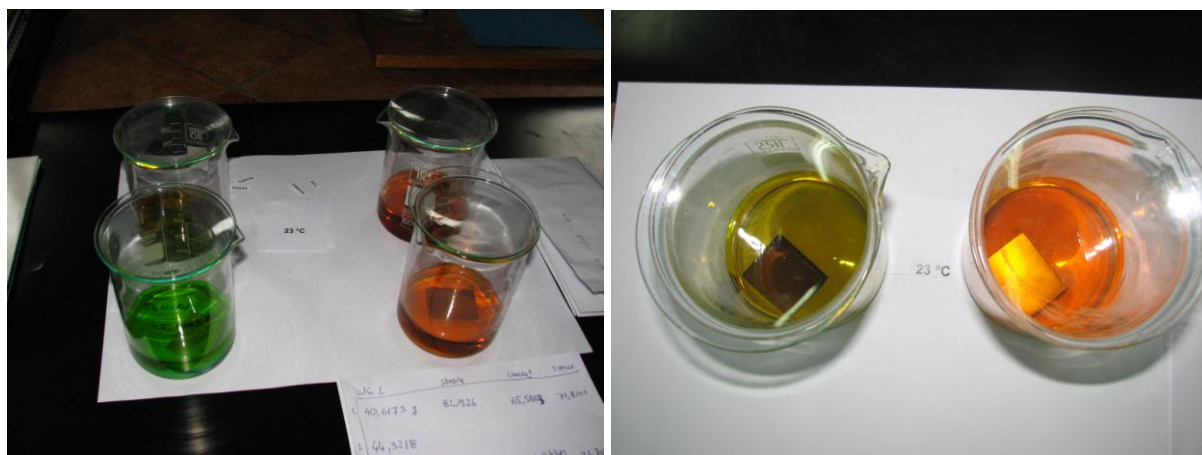
Slika 55. Uranjanje uzoraka u otopinu FeCl_3

Slika 56 prikazuje uzorke spremne za ispitivanja u toplinskoj komori koja održava temperaturu od 50 °C.

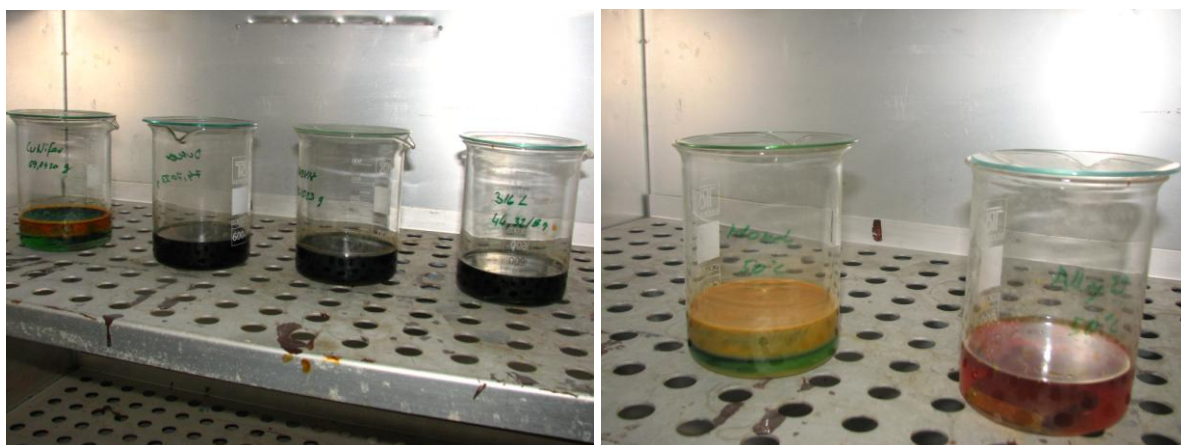


Slika 56. Uzorci u toplinskoj komori spremni za ispitivanje

Prema ranije spomenutim normama, vrijeme uranjanja uzoraka u agresivnoj otopini je 72 sata. Vizualnim promatranjem jasno je uočljivo, na slikama 57 i 58, koje su snimljene samo 24 sata nakon početka ispitivanja kako je došlo do reakcije između ispitivanih uzoraka i agresivne otopine. Početna zlatno-smeđa boja željeznog klorida počela je tamniti pri sobnoj temperaturi, dok je ona u toplinskoj komori gotovo i crna, što znači da je tamo do reakcije došlo znatno prije, te da je ona ubrzana.



Slika 57. Uzorci nakon 24 sata u otopini FeCl₃ pri sobnoj temperaturi



Slika 58. Uzorci nakon 24 sata u otopini FeCl₃ pri temperaturi 50 °C

Nakon 72 sata uzorci su izvađeni iz otopine željeznog klorida, oprani i dobro očetkani PVC četkom, osušeni, te izvagani. Navedeni postupak prikazan je na slici 59, dok su rezultati vaganja dani u tablici 9.



Slika 59. Čišćenje i četkanje uzoraka

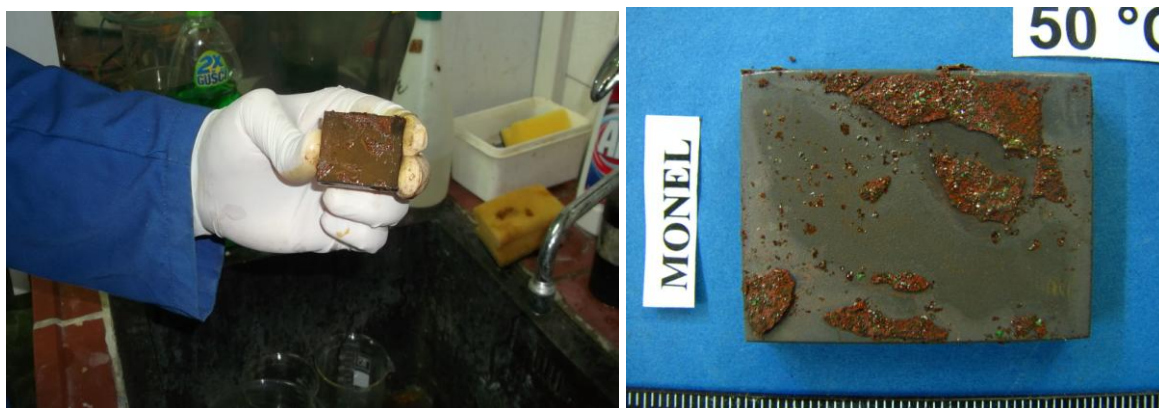
Već i prije vađenja uzoraka iz otopine FeCl_3 mogli su se pretpostaviti rezultati, odnosno oštećenja na površini uzoraka, sa znantom preciznošću na osnovi vizualnog opažanja iste otopine. Pri sobnoj temperaturi otopina u koju je bio uronjen 316L najtamnije je boje, što ukazuje na najintenzivniju reakciju. Pri temperaturi od $50\text{ }^\circ\text{C}$, otopine FeCl_3 u kojima su bili uronjeni S32205, S31050 i 316L vrlo su tamne boje, što ukazuje na znatna oštećenja uzoraka, otopina FeCl_3 u koju je bio uronjen 2.4605 nije znatno promijenila boju, što ukazuje na slab intenzitet reakcije. Otopine FeCl_3 u koje su bile uronjeni Cunifer i Monel (materijali sa najvećim postotkom nikla i bakra), zelenkaste su boje, i na sobnoj i na temperaturi od $50\text{ }^\circ\text{C}$, što ukazuje na otapanje materijala. Prilikom vađenja tih uzoraka na površini materijala jasno su bili vidljivi korozijski produkti, koji ukazuju na otapanje nikla (slika 62). Slike 60 i 61 prikazuju uzorke smještene u otopinama FeCl_3 nakon 72 sata od početka ispitivanja pri sobnoj i pri temperaturi od $50\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 60. Uzorci nakon 72 sata u otopini FeCl_3 pri sobnoj temperaturi



Slika 61. Uzorci nakon 24 sata u otopini FeCl_3 pri temperaturi $50\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 62. Korozijski produkti na površini uzorka 4 nakon 72 sata u otopini FeCl_3 pri temperaturi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Svaki od ispitanih uzoraka pažljivo je vizualno pregledan, koncentrirajući se na sva eventualna površinska oštećenja. Uzorci na kojima je vidljiv utjecaj rupičaste korozije podvrgnuti su daljnim ispitivanjima. Određen je broj pitova (N) po površini uzorka i izmjerene su dubine pitova (h). Također, određena je prosječna dubina pita po uzorku. Na mikrometarskom komparatoru sa kazaljkom i šiljatim ticalom, koji s određenom silom djeluje na središte pita, izmjerene su dubine istih (slika 63).









Slika 63. Postupak mjerenja dubina rupica na uzorcima koji su oštećeni rupičastom korozijom

U tablici 9 dane su vrijednosti masa uzoraka, prije i nakon ispitivanja. Vidljiv je očit pad masa uzoraka nakon završetka ispitivanja, koji je znatno izraženiji pri temperaturi od 50 °C u odnosu na sobnu. U tablici 11 dane su slike površina uzoraka prije ispitivanja i nakon ispitivanja pri temperaturi od 50 °C. Lako se uočava propadanje površine materijala na pojedinim uzorcima, koja je znatno izraženija na spomenutoj temperaturi u odnosu na sobnu, čije su površine uzoraka date u tablici 10.







Tablica 9. Vrijednosti masa uzoraka, prije i nakon ispitivanja

Uzorak	T = 22 °C	T = 22 °C	T = 22 °C	T = 50 °C	T = 50 °C	T = 50 °C
	m [g], prije isp.	m [g], nakon isp.	Δm [g]	m [g], prije isp.	m [g], nakon isp.	Δm [g]
1	65,5883	64,2060	1,3823	69,8430	67,0952	2,7478
2	71,8201	71,8197	0,0004	74,7033	73,5248	1,1785
3	82,1926	82,1841	0,0085	85,1023	83,9838	1,1175
4	70,1332	68,8301	1,3031	65,3745	63,2247	2,1498
5	96,9894	96,9878	0,0016	123,6501	123,6445	0,0056
6	40,6173	40,1996	0,4177	44,3218	43,1207	1,2011



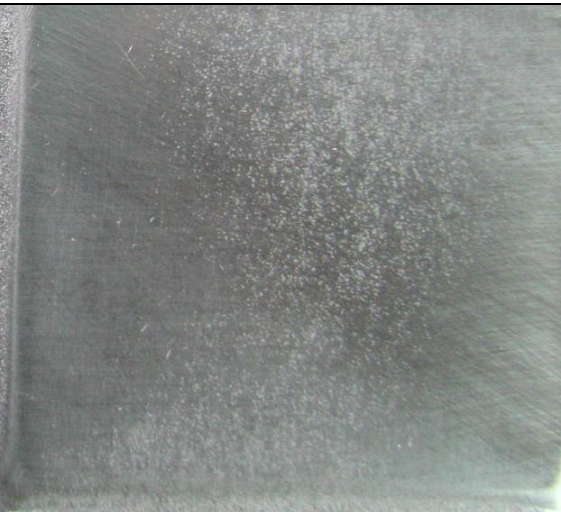

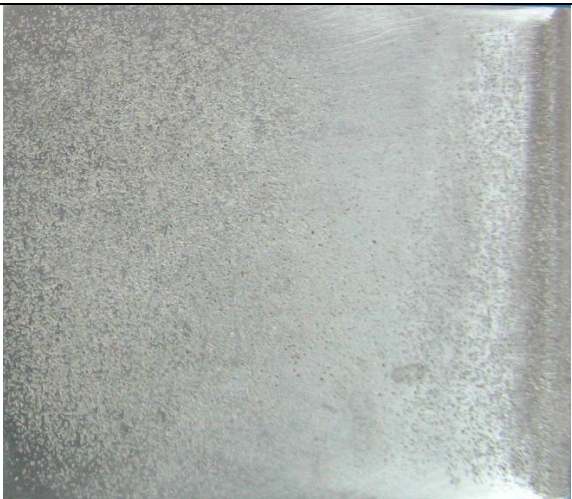
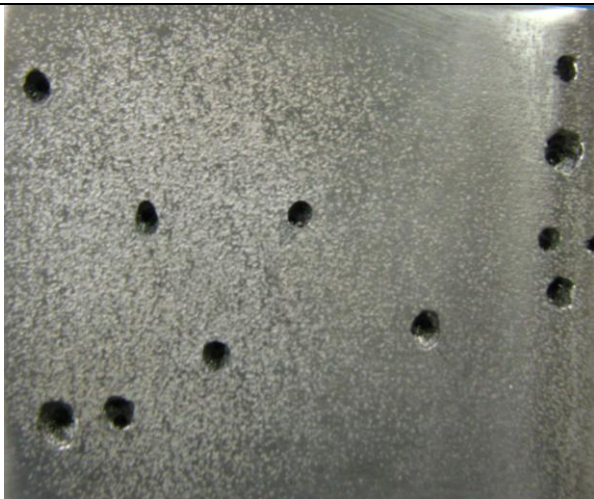
Tablica 10. Uzorci prije i nakon ispitivanja u otopini FeCl_3 pri sobnoj temperaturi

Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Uzorak 1	Uzorak 1
	
Uzorak 2	Uzorak 2
	
Uzorak 3	Uzorak 3


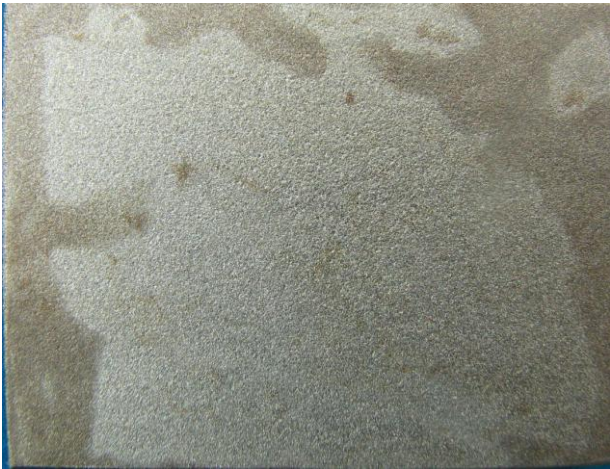




Nastavak tablice 10.

	
Uzorak 4	Uzorak 4
	
Uzorak 5	Uzorak 5
	
Uzorak 6	Uzorak 6

Tablica 11. Uzorci prije i nakon ispitivanja u otopini FeCl_3 pri temperaturi 50°C

Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Uzorak 1	Uzorak 1
	
Uzorak 2	Uzorak 2
	
Uzorak 3	Uzorak 3

Nastavak tablice 11.

	
Uzorak 4	Uzorak 4
	
Uzorak 5	Uzorak 5
	
Uzorak 6	Uzorak 6

Kod uzoraka koji su ispitivani pri sobnoj temperaturi, ljudskim okom može se detektirati pojava rupičaste korozije kod uzorka broj 6 (316L). Na tom uzorku izbrojana su ukupno 3 pita ($N_{6,22^{\circ}\text{C}} = 3$) prosječne dubine $h_{6,22^{\circ}\text{C}} = 0,15$ mm. Pitovi na spomenutom uzorku vidljivi su samo po rubovima istog, čiju zaslugu nastanka pripisujemo rezanju materijala, odnosno utjecaju topline koji nastaje istim. Kod uzoraka koji su ispitivani pri temperaturi od 50°C pojava rupica je znatno češća; javlja se kod uzoraka 2 (S32205), 3 (S31050) i 6 (316L). Na uzorku 2 (S32205) izbrojano ih je čak 23 ($N_{2,50^{\circ}\text{C}} = 23$), ali poprilično male prosječne dubine od $h_{2,50^{\circ}\text{C}} = 0,1$ mm. Na uzorku 3 (S31050) izbrojano ih je 12 ($N_{3,50^{\circ}\text{C}} = 12$), sa prosječnom dubinom rupica od $h_{3,50^{\circ}\text{C}} = 0,7$ mm, dok ih je na uzorku 6 izbrojano, kao i na sobnoj temperaturi, 3, ($N_{6,50^{\circ}\text{C}} = 3$) ali prosječna dubina istih je znatno veća nego na sobnoj temperaturi; iznosi $h_{6,50^{\circ}\text{C}} = 0,7$ mm.

10.6. Rasprava

Gledajući povijest tehnike može se uočiti da su konstrukcije kao npr: svemirski brodovi, letjelice i naprave, motori i turbine, sklopovi u elektronici, bioimplatanti, vojna tehnika, brodovi, i sl. doživjele svoja poboljšanja zahvaljujući tome što su izrađene od sasvim drugačijih materijala nego prije 30-ak ili 50-ak godina. Zbog sve raznovrsnijih i strožih zahtjeva na kvalitetu, pouzdanost i trajnost dijelova, sklopova i postrojenja, odabir materijala predstavlja sve složeniji i odgovorniji zadatak konstruktora i tehnologa. Sve je kraće vrijeme između razvoja nekog novog materijala i njegove primjene. Radi toga inženjeri moraju raspolagati kvalitetnim informacijama o tim materijalima u odnosu na postojeće kako bi mogli što brže reagirati i ostvariti prednost u odnosu na konkurente.

Korozija izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenima od konstrukcijskog materijala i medija. Oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima zaštite materijala, a koji se obično nazivaju površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala.

U današnje vrijeme korozijsko djelovanje je jedan od ključnih faktora u ekonomskom, sigurnosnom i ekološkom aspektu, čime je poraslo zanimanje za ovu problematiku i moguća rješenja smanjenja korozijskog djelovanja primjenom neke od metoda površinske zaštite. Negativna strana je ta što se postupci površinske zaštite provode primjenom tvari koje su nerijetko štetne za čovjeka i okoliš. Primjenom materijala postojanog na koroziju može se izrazito puno „uštediti“ u ekonomskom i ekološkom smislu.

Visokolegirani korozijski postojani Cr-Ni čelici nalaze svoju sve širu primjenu u brojnim industrijskim područjima, arhitekturi i građevinarstvu, medicini i dr., a jedno od značajnijih područja njihove primjene je i izrada različitih zavarenih konstrukcija izloženih morskom okolišu npr. u brodogradnji, off shore tehnici i sl.

Analizom provedenih ispitivanja dolazi se do nekoliko očitih poveznica i zaključaka. Vidljiva je kohezivna priroda između rezultata elektrokemijskih ispitivanja i rezultata dobivenih postupkom uranjanja.

Cunifer ne pokazuje sklonost rupičastoj koroziji, zaključak je koji se dao izvesti nakon elektrokemijskih ispitivanja na tom uzorku. Da je to zaista tako potvrđeno je postupkom uranjanja; jasno je vidljivo kako na tom uzorku nema vidljivih rupica nakon provedenih ispitivanja.

Vrlo loše svojstvo ovog uzorka je sklonost selektivnoj koroziji. Uzorak je pokazao slabu otpornost na spomenutu vrstu korozije, što je vidljivo iz makrostrukturnih slika uzorka nakon provedenog ispitivanja, gdje se vidi otapanje materijala. Gubitak mase uzorka u otopini FeCl_3 je velik, naročito pri povišenoj temperaturi. Iako ga literatura preporučuje kao vrlo pogodnog u morskim uvjetima [9], materijal, kao takav, pogodan je samo za upotrebu u uvjetima gdje se traži samo otpornost na rupičastu koroziju, te koroziju u procjepu.

Elektrokemijskim ispitivanjima potvrđeno je kako se uzorku S32205 povećava sklonost rupičastoj koroziji porastom temperature. Rezultati postupka uranjanja potvrđuju prethodno navedeno; uzorak na sobnoj temperaturi ne posjeduje svojstvo inicijacije pitova, što se mijenja pri višoj temperaturi, gdje su pitovi lako uočljivi ljudskim okom. Gubitak mase na sobnoj temperaturi je gotovo minimalan, dok je na povišenoj očit, što daje do znanja kako ovaj materijal pokazuje vrlo dobra zaštitna svojstva na sobnoj temperaturi, ali za upotrebu na povišenim temperaturama nije pogodan.

Već nakon elektrokemijskih ispitivanja izvedena je konkluzija kako je uzorak S31050 sličnih svojstava kao i uzorak S32205. To je i potvrđeno postupkom uranjanja. Rupičasta korozija nije se pojavila pri sobnoj temperaturi, dok je na povišenoj temperaturi propadanje materijala očito. Minimalni gubitak mase na sobnoj temperaturi potvrđuje prethodno navedeno, dok na temperaturi od 50 °C ovaj materijal pokazuje slabu otpornost prema pitingu i nije pogodan za upotrebu u takvim uvjetima.

Monel ne pokazuje sklonost rupičastoj koroziji, što je vidljivo i iz elektrokemijskih ispitivanja i iz rezultata dobivenih postupkom uranjanja. Po svojstvima zaštite sličan je Cuniferu, doduše otporniji prema selektivnoj koroziji, ali ipak podložan istoj. Uočeno je otapanje materijala i drastičan gubitak mase već i pri sobnoj temperaturi, a pri povišenoj temperaturi samo je još i bolje izraženo. Takav materijal pogodan je u uvjetima uporabe gdje se konkretno želi izbjeći rupičasta korozija i korozija u procjepu.

Uzorak 2.4605 pokazuje daleko najbolja svojstva zaštite prema rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu. Nakon elektrokemijskih ispitivanja dalo se naslutiti kako ovaj materijal neće imati površinska oštećenja nakon postupka uranjanja, što je istim i potvrđeno. Gubitak mase zaista je minimalan i pri sobnoj temperaturi i pri povišenoj temperaturi.

Općenito, uzimajući u obzir literaturne podatke [26] i rezultate ispitivanja, koji su u skladu sa navedenim, ovaj materijal vrlo je pogodan za upotrebu u uvjetima gdje je potrebna zaštita od svih vrsta korozije

316L izrazito je podložan rupičastoj koroziji i pri sobnoj temperaturi i pri povišenoj temperaturi. Prethodna tvrdnja potvrđena je nakon analize dijagrama cikličkih polarizacija i analize rezultata postupka uranjanja. Jedini je uzorak na kojem su se inicirali pitovi pri sobnoj temperaturi, dok su oni pri povišenoj temperaturi poprilično duboki. Gubitak mase očitava se već pri sobnoj temperaturi. Ovaj materijal nije povoljan za upotrebu u morskom okolišu, pri povišenim temperaturama.

11. ZAKLJUČAK

U ovom radu određeni su korozijski parametri šest različitih materijala, koje literatura preporučuje kao materijale pogodne za uporabu u morskom okruženju, pri povišenim temperaturama.

Provedenim istraživanjima utvrđeno je da materijali, ovisno o njihovom sastavu, pokazuju i različitu korozijsku postojanost, te da je, gledano sa stajališta zaštite od korozije, za pravilan odabir materijala potrebno i izrazito važno poznavati njihovo ponašanje u danim eksploatacijskim uvjetima.

Poveznica koja se može izvesti iz ovog eksperimentalnog rada, direktno vezajući se na kemijski sastav materijala koji su se upotrebljavali u istom, srodna je inicijalnoj pretpostavci. Materijal sa najvišim postotkom kroma, molibdena i nikla, te vrlo malim udjelom željeza i ugljika pokazao je daleko najbolja svojstva sa gledišta zaštite od korozije. Materijali sa visokim postotkom kroma i željeza, te relativno niskim udjelima molibdena i nikla, pokazali su vrlo kvalitetnu zaštitu od korozije pri sobnim temperaturama, dok je pri povišenim temperaturama ona nezadovoljavajuća. Materijali sastavljeni preventivno od nikla i bakra, pokazuju solidna svojstva u borbi protiv rupičaste korozije, ali su vrlo podložni selektivnoj koroziji. Kod ovih materijala rješenje se nazire u povećanju udjela bakra u mikrostrukтури što je više moguće.

Općenito, dakle, najbolje rješenje za upotrebu na terenu u agresivnim uvjetima (morska voda, povišena temperatura) je materijal sa vrlo visokim postocima kroma i molibdena sa jedne perspektive, odnosno materijal sa visokim udjelom bakra sa druge. Naravno, takvi materijali su zaista skupi i na investitoru je da odluči da li će odabrat kvalitetu ili kvantitetu.

12. LITERATURA

- [1] "Ispitivanje materijala", doc. dr. sc. Stoja Rešković, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, www.scribd.com/doc, 2011.
- [2] "Tehnička enciklopedija", glavni urednik Hrvoje Požar, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1987.
- [3] M. Novosel, D. Krumes, Posebni čelici, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1998.
- [4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2002.
- [5] Inženjerski priručnik, Proizvodno strojarstvo, Materijali, Školska knjiga, Zagreb, 1998.
- [6] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje (seminar), FSB Zagreb, 2002.
- [7] Korozija i zaštita materijala, doc.dr.sc. Gorana Jelić Mrčelić, preuzeto sa www.pfst.hr, 2012.
- [8] Nigel Warren; Metal corrosion in boats; second edition, Sheridan House, New York, 1998.
- [9] Cjevarski radovi u brodogradnji, predavanje RITEH, preuzeto sa www.riteh.uniri.hr, 2011.
- [10] Damir Rajković, Proizvodnja i pretvorba energije, skripta, Rudarsko-geološki-naftni fakultet, 2011.
- [11] Bernard Franković; Desalinizacija kao alternativa dobivanju vode iz mora u priobalnom području i na otocima hrvatskog dijela Jadrana; Zbornik radova Pomorskog fakulteta, 8, 1994.
- [12] E.O. Obanijesu, V. Pareek, R. Gubner i M.O. Tade, Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina, Chemical Engineering Department, Curtin University of Technology, Perth, WA 6102, Australia, preuzeto sa hrcak.srce.hr (sa hrvatskim prijevodom), 2010.
- [13] Corrosion Atlas – A Collection of Illustrated Case Histories (Third expanded and revised edition), Compiled by Evert D.D. During, 1997.
- [14] Juraga, I.: „Strukturni dijagrami i izbor dodatnih materijala za zavarivanje visokolegiranih nehrđajućih čelika“, Međunarodno savjetovanje: Dodatni i pomoćni materijali za zavarivačke i srodne tehnike, Zbornik radova, Poreč, 1996.

- [15] http://www.nskamericas.com/cps/rde/xchg/na_en/hs.xsl/pitting.html, dostupno 04.09.2012.
- [16] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions&zap=67>; dostupno 04.09.2012
- [17] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions&zap=na&ID=36>; dostupno 04.09.2012.
- [18] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions&zap=na&ID=4>; dostupno 04.09.2012.
- [19] https://shop.ksb.com/ims_docs/50/50E5844EE1CE0346E10000000AD5062A.pdf; dostupno 04.09.2012.
- [20] ASTM A380-94 Cleaning and Descaling Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems, USA, 2007.
- [21] S. Brkić: Priručnik nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, HDMT, Zagreb, 2007.
- [22] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [23] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- [24] <http://www.pmfirst.com/duplex.php>; dostupno 12.06.2012.
- [25] http://www.dsmstaralloys.com/sandvik_17.htm; dostupno 12.06.2012.
- [26] <http://www.finetubes.co.uk/uploads/images/Alloy59.pdf>; dostupno 12.06.2012.
- [27] <http://www.hpalloy.com/alloys/descriptions/MONEL400.html>; dostupno 12.06.2012.
- [28] <http://www.merinox.nl/files/techinfo.pdf>; dostupno 13.06.2012.
- [29] M.G.Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović; Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet Zvornik, 2012.
- [30] Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM Standards G46 – 92, 1994.
- [31] Standard Test for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM Standards G48 – G 99, 1999.

PRILOZI

I. CD-R disc